

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Ingeniería Química

**FABRICACIÓN DE CATALIZADORES DE METANACIÓN:  
OPTIMIZACIÓN DEL PROMOTOR**



**Memoria y Anexos**

**Autor:** Jaime Del Valle Ruiz  
**Director:** Teresa Andreu  
**Co-Director:** Jordi Guilera  
**Convocatoria:** 5/06/2018



## Resum

Actualment la concentració de  $\text{CO}_2$  a l'atmosfera és molt alt a causa dels continus processos industrials i segueix augmentant. És per això que l'aprofitament de  $\text{CO}_2$  per obtenir productes amb un valor afegit és molt important. La proposta d'aquest treball és utilitzar la hidrogenació del diòxid de carboni per obtenir metà, aquesta reacció és denominada reacció de metanació o de Sabatier. El metà obtingut a partir de  $\text{CO}_2$  i hidrogen renovable pot ser utilitzat de la mateixa manera que s'utilitza actualment el gas natural d'origen fòssil.

El procés és termodinàmicament favorable, però hi ha reaccions secundàries i barreres energètiques d'activació de la reacció. Per tal de superar aquestes limitacions cinètiques, s'ha sintetitzat catalitzadors en base níquel com a agent catalític, suportats en mini-esferes d'alúmina mesoporosa. En el present treball, s'ha afegit un tercer component en el catalitzador, anomenat promotor, la seva funció és incrementar l'activitat i estabilitat catalítica del catalitzador. L'objectiu del present treball és preparar, caracteritzar i avaluar una sèrie de catalitzadors amb percentatges idèntics de fase activa i fase precursora, amb diferents promotors: òxids de ceri, itri, samari, zirconi i lantani, per identificar el promotor òptim d'aquest sistema ternari. Els catalitzadors sintetitzats també són comparats amb catalitzador comercial.

L'efecte del promotor va ser positiva amb tots els òxids provats. Dins d'ells, el catalitzador amb més activitat és el format per òxid de lantani obtenint una conversió de 91% a  $300^\circ\text{C}$ , seguit pel format de samari i ceri. Les causes d'aquesta activitat s'atribueixen a l'òptima adsorció física del  $\text{CO}_2$  amb el promotor, que augmenta la velocitat de reacció amb l'hidrogen adsorbit al níquel. Entre ells, es va identificar l'òxid de lantani i ceri com millors candidats en relació activitat amb cost i abundància. Per discriminar entre aquests dos candidats, es va avaluar la seva estabilitat catalítica durant 24h i també en condicions agressives d'introducció d'impureses industrials, concretament 400 ppb d' $\text{H}_2\text{S}$  durant 170h. Els catalitzadors amb lantà i ceri no van mostrar cap senyal de desactivació durant aquest temps, en canvi el catalitzador que no conté promotor si va mostrar signes de desactivació.

En conclusió, en aquest treball es proposa un sistema catalític de tres components níquel (element catalític), òxid de lantani (promotor) i alúmina (suport) que presenta major activitat i estabilitat catalítica que sense la presència de promotor i que a més és molt més actiu que el catalitzador industrial de referència.

## Resumen

Actualmente la concentración de  $\text{CO}_2$  en la atmosfera es muy alto debido a los continuos procesos industriales y sigue aumentando. Es por esto que el aprovechamiento de  $\text{CO}_2$  para obtener productos con un valor añadido es muy importante. La propuesta de este trabajo es utilizar la hidrogenación del dióxido de carbono para obtener metano, esta reacción es denominada reacción de metanación o de Sabatier. El metano obtenido a partir de  $\text{CO}_2$  e hidrógeno renovable puede ser utilizado de la misma forma que se utiliza actualmente el gas natural de origen fósil.

El proceso es termodinámicamente favorable, pero existen reacciones secundarias y barreras energéticas de activación de la reacción. Con el fin de superar estas limitaciones cinéticas, se ha sintetizado catalizadores en base níquel como agente catalítico, soportados en mini-esferas de alúmina mesoporosa. En el presente trabajo, se ha añadido un tercer componente en el catalizador, llamado promotor, su función es incrementar la actividad y estabilidad catalítica del catalizador. El objetivo del presente trabajo es preparar, caracterizar y evaluar una serie de catalizadores con porcentajes idénticos de fase activa y fase precursora, con diferentes promotores: óxidos de cerio, itrio, samario, circonio y lantano, para identificar el promotor óptimo de este sistema ternario. Los catalizadores sintetizados también son comparados con catalizador comercial.

El efecto del promotor fue positiva con todos los óxidos probados. Dentro de ellos, el catalizador con mayor actividad es el formado por óxido de lantano obteniendo una conversión de 91% a  $300^\circ\text{C}$ , seguido por el formado de samario y cerio. Las causas de esta actividad se atribuyen a la óptima adsorción física del  $\text{CO}_2$  con el promotor, que aumenta la velocidad de reacción con el hidrógeno adsorbido en el níquel. Entre ellos, se identificó el óxido de lantano y cerio como mejores candidatos en relación actividad con coste y abundancia. Para discriminar entre estos dos candidatos, se evaluó su estabilidad catalítica durante 24h y también en condiciones agresivas de introducción de impurezas industriales, concretamente 400 ppb de  $\text{H}_2\text{S}$  durante 170h. Los catalizadores con lantano y cerio no mostraron ninguna señal de desactivación durante este tiempo, en cambio el catalizador que no contiene promotor si mostró signos de desactivación.

En conclusión, en este trabajo se propone un sistema catalítico de tres componentes níquel (elemento catalítico), óxido de lantano (promotor) y alúmina (soporte) que presenta mayor actividad y estabilidad catalítica que sin la presencia de promotor y que además es mucho más activo que el catalizador industrial de referencia.

## Abstract

Currently the concentration of CO<sub>2</sub> in the atmosphere is very high due to the continuous industrial processes and continues to increasing. That is why, the use of CO<sub>2</sub> to obtain products with added value is very important. The proposal of this work is to use hydrogenation of carbon dioxide to obtain methane, this reaction is called methanation or Sabatier reaction. The methane obtained from CO<sub>2</sub> and renewable hydrogen can be used in the same way that natural gas of fossil origin is currently used.

The process is thermodynamically favorable, but there are secondary reactions and energy barriers to trigger the reaction. In order to overcome these kinetic limitations, nickel-based catalysts have been synthesized as a catalytic agent, supported on mesoporous alumina mini-spheres. In the present work, a third component has been added to the catalyst, called promoter, its function is to increase the catalytic activity and stability of the catalyst. The objective of the present work is to prepare, characterize and evaluate a series of catalysts with identical percentages of active phase and precursor phase, with different promoters: cerium, yttrium, samarium, zirconium and lanthanum oxides, to identify the optimal promoter of this ternary system. The synthesized catalysts are also compared with commercial catalyst.

The effect of the promoter was positive with all the oxides tested. Within them, the catalyst with greater activity is the one formed by lanthanum oxide obtaining a conversion of 91% at 300°C, followed by the one formed by samarium y cerium. The causes of this activity are attributed to the optimal physical adsorption of CO<sub>2</sub> with the promoter, which increases the reaction rate with hydrogen adsorbed on nickel. Among them, the lanthanum and cerium oxide were identified as the best candidates in relation to activity with cost and abundance. To discriminate between these two candidates, their catalytic stability was evaluated during 24h and also under aggressive conditions of introduction of industrial impurities, concretely 400 ppb of H<sub>2</sub>S during 170h. The catalysts with lanthanum and cerium showed no deactivation signal during this time, whereas the catalyst that does not contain promoter did show signs of deactivation.

In conclusion, this work proposes a three-component catalytic system nickel (catalytic element), lanthanum oxide (promoter) and alumina (support) that presents greater activity and catalytic stability than without the presence of promoter and that is also much more active than the industrial catalyst of reference.

## Agradecimientos

En primer lugar, dar gracias a Teresa Andreu por brindarme la oportunidad de trabajar en su grupo y darme todas las facilidades en todo momento del estudio.

A Jordi Guilera, agradecerle la comprensión y paciencia que tuvo conmigo, por enseñarme su perspectiva a la hora de analizar y resolver los problemas y mostrarme el mundo de la catálisis.

A Andreina Alarcón, por darme su apoyo y ayuda en cualquier problema.

A Jose Diaz, por enseñarme nuevos enfoques para enfocar los resultados obtenidos

Al Institut de Recerca en Energia de Catalunya (IREC) por permitirme estudiar y aprender en sus laboratorios.

Y por último, dar las gracias a mi familia por ser un apoyo en todo mi transcurso en la carrera y permitirme estudiar lo que me apasionaba.

## Glosario

CO<sub>2</sub>: Dióxido de carbono

H<sub>2</sub>: Hidrógeno

CH<sub>4</sub>: Metano

H<sub>2</sub>O: Agua

C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>: Etano

CeO<sub>2</sub>: Óxido de cerio

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Óxido de itrio

Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Óxido de samario

ZrO<sub>2</sub>: Óxido de circonio

La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Óxido de lantano

SEM: Microscopio electrónico de barrido (*Scanning Electron Microscope*)

EDX: espectroscopia de barrido por rayos X (*Energy dispersive X-ray spectroscopy*)

XRD: cristalografía de rayos X (*X-ray Crystallography*)

BET: teoría Brunauer-Emmett-Teller

t: espesor (*thickness*)

BJH: análisis Barret-Joyner-Halenda

TPR: Reducción a temperatura programada (*Temperature-programmed reduction*)

TG-DSC: Termogravimetría y calorimetría de escaneo diferencial (*thermogravimetry and differential scanning calorimetry*)

# Índice

<b>RESUM</b>	<b>I</b>
<b>RESUMEN</b>	<b>II</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>III</b>
<b>AGRADECIMIENTOS</b>	<b>IV</b>
<b>GLOSARIO</b>	<b>V</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>9</b>
1.1. Reacción de metanación .....	9
1.2. Catalizador .....	10
1.3. <i>Power to Gas</i> .....	11
1.4. Alcance de proyecto .....	13
1.5. Condiciones de reacción.....	14
<b>2. OBJETIVOS</b>	<b>15</b>
2.1. Objetivos generales .....	15
2.2. Objetivos específicos .....	15
<b>3. MÉTODO EXPERIMENTAL</b>	<b>16</b>
3.1. Síntesis del catalizador.....	16
3.1.1. Impregnación en Alúmina.....	16
3.1.2. Calcinación .....	17
3.1.3. Catalizador Industrial .....	18
3.2. Caracterización .....	18
3.2.1. Densidad aparente.....	18
3.2.2. SEM-EDX.....	19
3.2.3. XRD .....	19
3.2.4. Fisisorción.....	21
3.2.5. H <sub>2</sub> TPR.....	23
3.2.6. TG-DSC.....	23
3.3. Actividad catalítica .....	24
3.3.1. Sistema de reacción en lecho fijo .....	24
3.3.2. Cromatografía de gases .....	25
3.3.3. Activación.....	26
3.4. Estabilidad catalítica .....	26



<b>4.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>28</b>
4.1.	Caracterización.....	28
4.1.1.	Densidad aparente .....	28
4.1.2.	SEM-EDX .....	28
4.1.3.	XRD.....	30
4.1.4.	Fisisorción .....	32
4.1.5.	H <sub>2</sub> -TPR.....	34
4.1.6.	TG-DSC.....	35
4.2.	Actividad catalítica .....	36
4.2.1.	Comparativa económica entre candidatos potenciales .....	38
4.3.	Estabilidad catalítica .....	38
<b>5.</b>	<b>DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS</b>	<b>41</b>
<b>6.</b>	<b>ANÁLISIS DEL IMPACTO AMBIENTAL</b>	<b>43</b>
	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>45</b>
	<b>PERSPECTIVAS FUTURAS</b>	<b>46</b>
	<b>PRESUPUESTO</b>	<b>47</b>
	<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>49</b>
	<b>ANEXO</b>	<b>51</b>



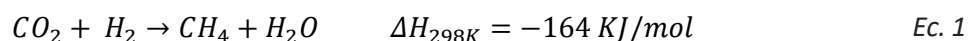
## 1. Introducción

Uno de los problemas más importantes que afecta al planeta hoy en día es el constante aumento de la cantidad de gases de efecto invernadero que se emiten a la atmósfera. Procesos de obtención de energía a partir de recursos fósiles como la combustión del gas natural y del carbón son fuentes principales de gases de efecto invernadero y esencialmente de CO<sub>2</sub>. Otros procesos que generan actualmente una cantidad relevante de estos gases son en el sector del transporte e industria química. Además de la reducción de emisiones, se requieren procesos en los cuales se capte, se consuma CO<sub>2</sub> y se pueda obtener productos con un valor añadido.

El aprovechamiento de dióxido de carbono se puede dar potencialmente en tres ámbitos diferentes: en la industria química para la obtención de reactivos y polímeros, en la producción de carbonatos para ser usados como material de construcción; y en la generación de combustibles sintéticos. Esta última presenta muchas ventajas, entre las cuales permite el almacenamiento de energías renovables caóticas como eólica o solar en energía química fácilmente almacenable como es el metano (1).

### 1.1. Reacción de metanación

El metano es un portador de energía muy importante actualmente en forma de gas natural de origen fósil. Es por eso que obtener este compuesto mediante reactivos que estén en exceso como el CO<sub>2</sub> es de gran interés. Existen dos métodos por los cuales se puede obtener metano a partir de dióxido de carbono: método biológico o catalítico. El biológico se realiza en reactores de tanque agitado a bajas temperaturas (<70°C), utilizando grandes volúmenes debido a sus altos tiempos de retención (>15 días). Por otro lado, el método catalítico se realiza típicamente en un reactor de lecho fijo y temperaturas de alrededor de 250-350°C utilizando la reacción de Sabatier Ec 1 (2).



La metanación de CO<sub>2</sub> o reacción de Sabatier, en la que los reactivos utilizados son CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> para dar metano y agua. Esta reacción, incorpora el concepto de *Power-to-Gas* si el hidrógeno utilizado viene de electrolisis de agua, aportando a la sociedad un proceso que permite el almacenamiento químico de la electricidad de origen renovable.

Mediante la reacción de Sabatier se pretende reducir la molécula de dióxido de carbono. A pesar de que esta reacción es termodinámicamente favorable existen limitaciones cinéticas, reacciones secundarias, barreras de activación y contaminantes que impiden la completa reducción del CO<sub>2</sub>. Para

esto es necesario la síntesis de un catalizador que pueda elevar el rendimiento de la reacción y la selectividad del metano.

## 1.2. Catalizador

Un catalizador es una sustancia que incrementa la velocidad de una reacción que avanza hacia el equilibrio, sin ser consumido en el proceso. El concepto fundamental, derivado desde el punto de vista químico de un catalizador, es que una reacción involucra procesos cíclicos en los cuales sobre un sitio activo del catalizador se forma un complejo con los reactantes, a partir del cual se desprenden los productos y se restaura el sitio original y continua el ciclo(3). En resumen, el objetivo principal del catalizador es reducir la energía de activación para que una reacción ocurra como se puede observar en la Figura 1.

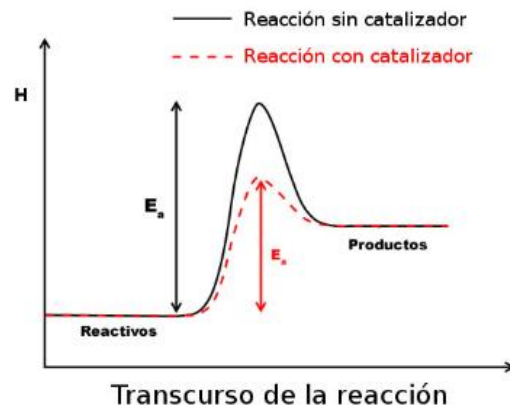


Figura 1. Comportamiento de una reacción con presencia de catalizador y con ausencia de este. Imagen extraída de e-ducativa.(4)

La gran mayoría de los catalizadores están formados por varios componentes entre los cuales los más importantes son:

- El agente activo: es la sustancia catalítica y la que produce la aceleración en la reacción química.
- El soporte: es una sustancia, generalmente sin actividad, con gran superficie específica y porosidad, cuyo objeto principal es extender el área del agente activo.
- El promotor: es una sustancia química que se agrega al catalizador con el objeto de mejorar sus propiedades catalíticas. Estas sustancias son poco activas, o no lo son, pero adicionadas a un agente activo aumentan significativamente su actividad, selectividad o resistencia a la desactivación (3).

Los catalizadores más usados utilizan la alúmina como soporte, si bien se ha reportado que el agente activo es más activo en soportes de óxido de carbono / circonio. En este tipo de óxidos, se observó que el  $H_2$  se disociaba en los sitios  $NiO$ , mientras que el dióxido de carbono se activaba sobre el soporte de ceria circonia para formar carbonatos que podían hidrogenarse en formiato y posteriormente en especies metoxídicas. Este mecanismo implica sitios básicos débiles del soporte para la adsorción de dióxido de carbono e implica una interfaz estable de soporte de metal. Esta hipótesis explica la actividad mucho mejor de estos catalizadores en comparación con Ni-alúmina en la que tanto el dióxido de carbono como el hidrógeno se activan en partículas de  $Ni^0$ , como se puede observar en la Figura 2

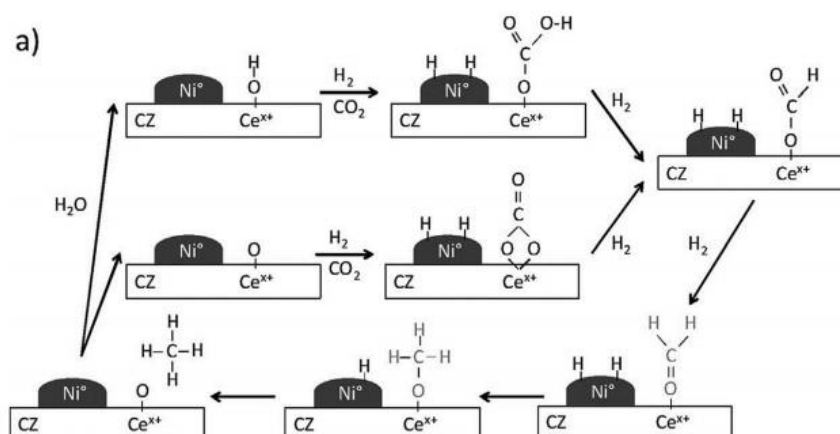


Figura 2. Mecanismo propuesto para la hidrogenación catalítica de dióxido de carbono a metano sobre catalizador de níquel en soporte de óxido de cerio-circonio. (5)

Este proyecto es la continuación de un estudio en cual estudia el efecto del soporte con diferentes óxidos de cerio, itrio, samario, circonio, lantano y alúmina(6). Se estudiará el efecto de estos mismos óxidos, pero esta vez teniendo un efecto promotor en vez de soporte. La utilización de estos óxidos en su justa medida como promotores en lugar de utilizarlo como soporte reduce el precio global de catalizador. Esto es consecuencia de que el coste de estos óxidos es claramente superior a la alúmina.

Para este estudio se utilizó níquel como agente activo por su alta selectividad hacia el metano y por su rendimiento en la reacción de metanación. Como soporte se escogió alúmina gamma mesoporosa para tener una superficie específica alta. El promotor, el cual es el objeto a estudio en este trabajo, serán los óxidos ya mencionados.

### 1.3. Power to Gas

El concepto de *Power-to-Gas* se refiere a la conversión de energía eléctrica a un vector energético gaseoso, como el hidrógeno o el metano, considerando a estos gases como una forma de

almacenamiento de la energía excedente(1). En el caso del hidrógeno, éste puede ser producido mediante electrólisis del agua, utilizando para este fin electricidad proveniente de fuentes renovables, aprovechando la energía producida en momentos de menor demanda. Este gas puede ser transportado por la red de gas natural, sin embargo, su concentración no puede exceder del 5% debido a que, al ser una molécula de pequeño tamaño, pueden existir fugas importantes antes de llegar a su destino final y que además cambiaría el poder calorífico del gas actual. El hidrógeno obtenido de esta manera puede ser utilizado para obtener gas metano, al hacerlo reaccionar con  $\text{CO}_2$ , a través de la reacción de Sabatier.

La infraestructura de gaseoductos existente puede transmitir grandes volúmenes de electricidad convertidos en gas metano en el caso de que el suministro de energía renovable sea mayor que la capacidad de la red eléctrica o que la demanda de electricidad en un momento determinado. De esta manera, el concepto de *Power-to-Gas* permite aumentar la participación de las energías renovables en el mix energético europeo, haciendo de esta innovación un tema importante para lograr un suministro de gas y electricidad neutros en emisiones de carbono. Además, se puede considerar la existencia de una sinergia valiosa entre la integración de las energías renovables con la industria química y el sector de la movilidad, ya que el metano e hidrógeno producidos pueden alimentar a ambos sectores en cuanto a sus demandas energéticas y de materia prima, con lo cual se evitarían las emisiones hacia la atmósfera de grandes cantidades de  $\text{CO}_2$  (1).

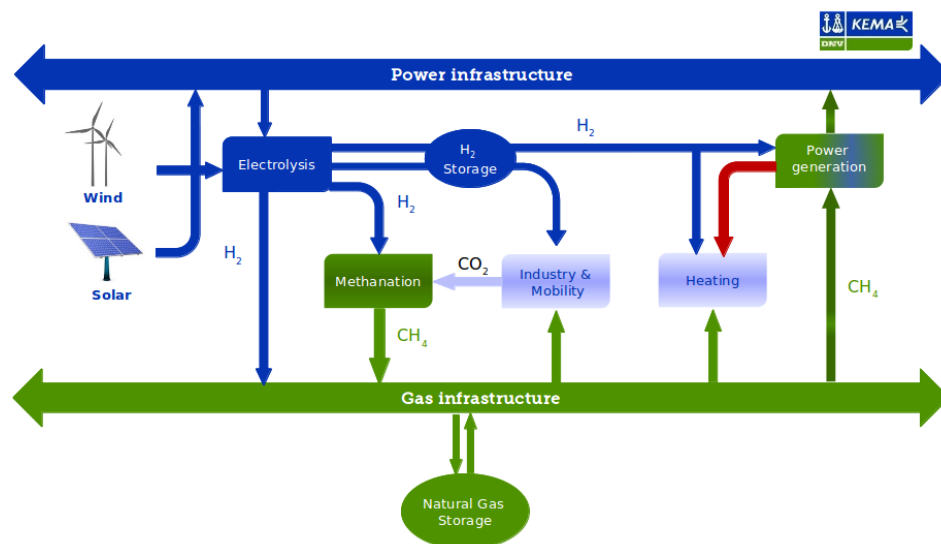


Figura 3. Esquema power to gas. Imagen extraída de europeanpowertogas

A nivel español, encontramos este método implementado en el proyecto Renovagas (2014-2016) liderado por Enagas (socios: Enagas, FCC-Aqualia, Abengoa Hidrógeno, Gas Natural Fenosa, Tecnalia, ICP-CSIC, CNH2). Este proyecto ha sido el primero en realizar una planta piloto de almacenamiento de energía eléctrica a gas natural en Jerez de la Frontera, en una planta con una potencia instalada de 15

KWe. A nivel catalán, a finales de 2016 se inició el proyecto COSIN (Ris3Cat COMRDI15-1-0037-01, Figura 13) liderado por Gas Natural Fenosa (socios: GNF, IREC, Cetaqua, Labaqua, FAE, Ames, UPC) donde se ha instalado en una planta de tratamiento de residuos EDAR de Sabadell una instalación power-to-gas de 38 KWe que adicionalmente, contará con un sistema de separación y purificación del biogás.

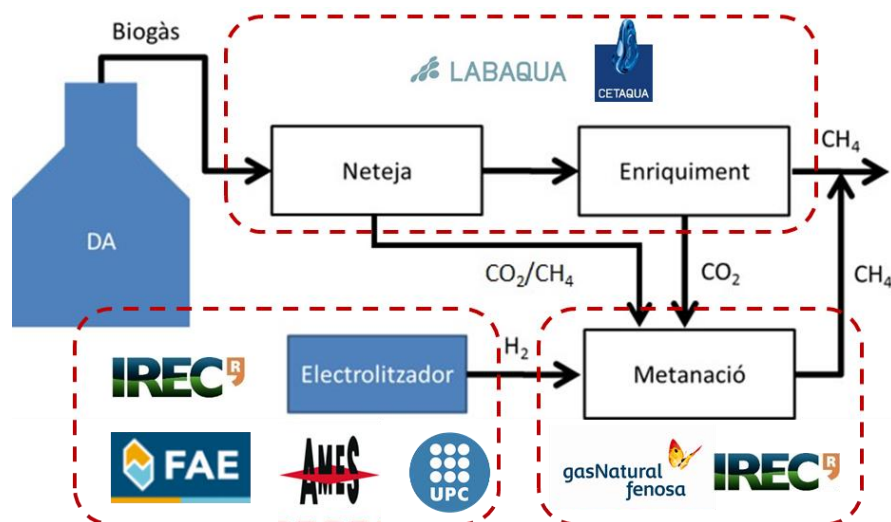


Figura 4. Esquema del proyecto COSIN (Combustible sintéticos) con los paquetes de trabajo y los socios implicados

## 1.4. Alcance de proyecto

Este trabajo se enmarca en el contexto del proyecto COSIN y se trata de simular las condiciones reales en la planta de tratamiento de aguas en Sabadell donde se utiliza  $\text{CO}_2$  generado de la planta a partir de la digestión anaerobia de fangos de depuradora. Este dióxido de carbono contiene varios contaminantes como nitrógeno y sulfuros. Diferentes estudios avalan que los sulfuros tienen un carácter desactivante en el catalizador (7) (8). A pesar de que este biogás pasa por un proceso de limpieza hay pequeñas cantidades de azufre que no se pueden detectar y que podrían afectar al rendimiento del catalizador.

En este estudio de 4 meses se estudiará los diferentes efectos que tiene un promotor en el catalizador, estableciendo unos parámetros que permitan justificar el rendimiento de cada catalizador según los resultados obtenidos en las diferentes pruebas de caracterización, actividad catalítica y precios de producción.

Cabe destacar, que existen otras variables de reacción que pueden alterar las conversiones de  $\text{CO}_2$  en el reactor, ya sea el diseño del reactor, la pérdida de carga, el proceso de activación del catalizador o

la homogenización en el lecho de este. Estos parámetros, sin embargo, no serán estudiados y se mantendrán constantes para los diferentes catalizadores y evitar resultados erróneos.

## 1.5. Condiciones de reacción

El trabajo experimental se realizará en un reactor tubular de lecho fijo, en un rango de temperaturas de 200-350°C, rango de temperaturas donde la reacción de metanación llega al máximo porcentaje de conversión de  $\text{CO}_2$ . La presión de trabajo será a 5 bar utilizando el principio de Chatelier para desplazar aún más el equilibrio hacia los productos, ya que en una reacción química de gases donde se produce una pérdida de moles, a más presión de gases reactantes, más desplazado estará el equilibrio hacia los productos.

Aunque el biogás se trate, ciertas impurezas quedan remanentes en las corrientes de reactivos, es por eso que es interesante introducir un corriente de contaminante inerte de nitrógeno con una concentración de ácido sulfhídrico de 0,4 ppm, limite los aparatos actuales de análisis que se encuentran en el mercado no son capaces de detectar estas concentraciones.

Los caudales utilizados serán conformes las cantidades estequiometrias de la reacción con un exceso de hidrogeno para aumentar la selectividad hacia el metano, de tal manera que, el  $\text{CO}_2$  ocupara un 20% y el  $\text{H}_2$  un porcentaje del 80% en volumen.

Al ser una reacción exotérmica, la cantidad de calor generado es elevada. En este estudio no se gestiona esta energía para ninguna operación más pero podría ser de interés utilizar esta energía para diferentes usos en la planta, ya sea para la producción de vapor o para la elaboración de  $\text{H}_2$  mediante electrolisis.



## 2. Objetivos

### 2.1. Objetivos generales

El objetivo de este presente trabajo es proponer un catalizador que introduzca mejoras respecto a un catalizador comercial en el rendimiento y estabilidad de la reacción para revalorizar el CO<sub>2</sub> a gas natural sintético, como vector de almacenamiento químico de energía.

### 2.2. Objetivos específicos

- Preparar una serie de catalizadores con distintos elementos promotores mediante el método de impregnación húmeda de alúmina gamma.
- Determinar el efecto de la adición de un tercer componente catalítico (promotor) en la actividad y la estabilidad de la reacción de metanación.
- Estudiar las causas del cambio de actividad con la adición de distintos promotores.
- Estimar la actividad catalítica en condiciones industriales mediante la adición de impurezas en la alimentación.
- Comparar el rendimiento de los catalizadores preparados con uno industrial de referencia.

## 3. Método experimental

### 3.1. Síntesis del catalizador

Los catalizadores consistieron en un sistema ternario:

- 1) Níquel como agente activo relativamente económico
- 2)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  como soporte económico, altamente poroso y con un diámetro de partícula que permite su utilización en reactores avanzados
- 3) Elementos promotores como son los óxidos de Cerio, Itrio, Samario, Circonio, Lantano.

En los diferentes apartados se podrá ver los pasos y los métodos empleados para la síntesis de estos.

#### 3.1.1. Impregnación en Alúmina

Los catalizadores fueron sintetizados mediante el método de impregnación húmeda y siguiendo una ruta similar a la preparación de Hiroki Muroyama (6). Los porcentajes nominales para todos los catalizadores son de 25% de agente activo, 20% de promotor y el resto de soporte. Estudios experimentales previos mostraron que esta relación era la óptima para el caso de Níquel y óxido de Cerio y en este caso se ha extrapolado a los otros óxidos metálicos. Los promotores estudiados en este trabajo son:  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{La}_2\text{O}_3$ . En cada lote se prepararon 5 g de catalizador.

Primeramente, se introdujeron en un vaso de precipitados 3 veces el peso de la alúmina de agua, se introduce el soporte y las cantidades calculadas de los nitratos con los elementos de interés (níquel y los diferentes promotores). La solución se agita a temperatura ambiente durante 1 hora para disolver totalmente los nitratos metálicos y seguidamente se calienta a  $80^\circ\text{C}$  mientras se sigue agitando 4 h más para evaporar la fase acuosa. Una vez finalizada la agitación se deja secar toda la noche a  $105^\circ\text{C}$  para eliminar el agua residual.

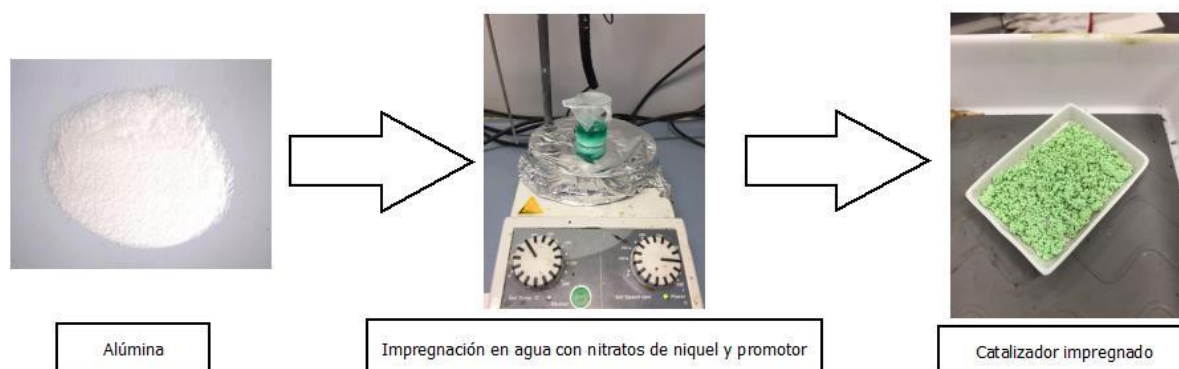


Figura 5. Esquema del método de síntesis de impregnación húmeda

Los elementos utilizados son los siguientes:  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (proveedor Saint Gobain),  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (proveedor Alfa Aesar, 98% pureza),  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (proveedor Fluka, 99% pureza),  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (proveedor Aldrich, 99,8% pureza),  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (proveedor Aldrich, 99,9% pureza),  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (proveedor Aldrich, 99% pureza),  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (proveedor Aldrich, 99,9% pureza).

En la siguiente tabla se muestran los pesos necesarios para obtener 5 g de catalizador con los porcentajes deseados:

Tabla 1. Cantidades utilizadas de cada compuesto en preparar catalizadores con un contenido de 25%Ni 20%Promotor

	Peso (g)					
	Ni	Ni/CeO <sub>2</sub>	Ni/Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni/Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni/ZrO <sub>2</sub>	Ni/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,75	2,75	2,75	2,75	2,75	2,75
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	6,32	6,32	6,32	6,32	6,32	6,32
Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O		2,54				
Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O			3,40			
Sm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O				2,55		
ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O					2,78	
La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O						2,00
H <sub>2</sub> O	11,25	8,25	8,25	8,25	8,25	8,25
<b>TOTAL</b>	<b>10,07</b>	<b>11,61</b>	<b>12,47</b>	<b>11,62</b>	<b>11,85</b>	<b>11,07</b>

### 3.1.2. Calcinación

Una vez finalizada la impregnación de alúmina, es necesario descomponer los nitratos de las sales empleadas, que han quedado adsorbidos en la capa del soporte y formar los óxidos en su forma cristalina para su futura reducción(9). Para ello se requieren temperaturas superiores a los 200-300°C. Estudios previos confirmaron que la temperatura de 450°C es la adecuada para calcar(1). Cabe mencionar que la calcinación a temperaturas superiores (500-600°C) redujo la actividad de los

catalizadores. A temperaturas más altas se pueden llegar a formar una especie de níquel difícil de reducir ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ )(1), haciendo que el funcionamiento del catalizador se vea afectado.

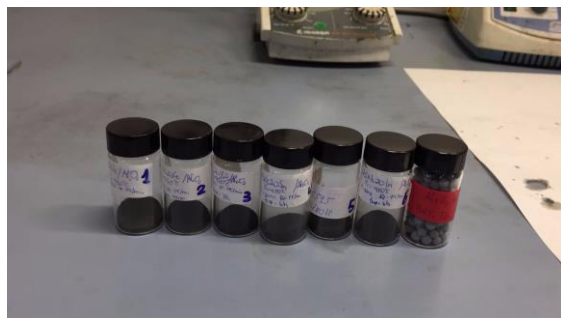


Figura 6. Muestras de los diferentes catalizadores calcinados

El proceso de calcinación se realizó en un horno atmosférico que mantuvo la muestra a  $450^\circ\text{C}$  durante 30 min. Se utilizó una rampa de calentamiento lenta de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  para evitar que se formen aglomeraciones de alumina.

### 3.1.3. Catalizador Industrial

El catalizador industrial a comparar, según la ficha técnica de este, es soportado en Alúmina (los análisis de fisisorción determinaran que tipo de porosidad tiene), como agente activo Níquel, con un porcentaje de entre 20 y 25% y como promotor, óxido de Calcio, con porcentaje de entre el 3 y el 10% (estos porcentajes se validaran en la prueba de caracterización de EDX). Se desconoce el método elaborado para la caracterización de este catalizador.

Al tener un tamaño de partícula comprendido entre 3 y 6 mm, se tamizaron las partículas a un tamaño similar al de las partículas utilizadas en la impregnación húmeda para evitar resultados de actividad catalítica erróneos en el reactor.

## 3.2. Caracterización

Para analizar la composición y estructura química, la textura, las propiedades mecánicas y la actividad catalítica del catalizador (parámetros relevantes para justificar el comportamiento de un catalizador) se realizaron las siguientes pruebas:

### 3.2.1. Densidad aparente

Con esta simple técnica de caracterización se miden las cantidades másicas que se pueden introducir en un recipiente de 1,5 mL. Esta técnica da información acerca del volumen que ocupa un cierto peso de catalizador, muy útil para determinar la cantidad másica que se puede utilizar en un reactor de

volumen fijo. Por otra parte, permite tener una primera información de la cantidad impregnada de níquel y promotor, ya que la introducción de elementos aumenta el peso del catalizador sin incrementar significativamente su volumen.

### 3.2.2. SEM-EDX

El microscopio electrónico de barrido o SEM permite realizar un barrido con un haz de electrones, los cuales interaccionan con la superficie de la muestra (10).

El SEM puede estar equipado con varios detectores para obtener: imágenes de alta resolución, conocer la composición y topografía de la muestra.

La espectroscopia de barrido por rayos X (EDX) es una técnica utilizada para el análisis elemental o para la caracterización de una muestra. Se basa en la detección de los rayos X procedentes de cada uno de los puntos de la superficie sobre los que pasa el haz de electrones. Como la energía de cada rayo X es característica de cada elemento, podemos obtener información analítica cualitativa y cuantitativa de áreas del tamaño que deseemos de la superficie(11). Esta técnica se basa en parte al principio fundamental en el que cada elemento posee una única estructura atómica y haciendo así que una especie en concreto tenga picos únicos en su espectro de emisión electromagnética(12).

Para la preparación de las muestras, primero los catalizadores deben ser secados para evitar que aparezca agua en los análisis. Seguidamente el catalizador es molido con el fin de obtener la composición homogénea del catalizador y no solamente de la superficie de las esferas. La muestra cubrió la superficie del porta muestras del SEM y se introdujo en el soporte de análisis del SEM.

Para este trabajo se utilizó un microscopio ZEISS Auriga SEM del IREC equipado con detector de energía de los rayos X dispersados. Las condiciones con las que se trabajó fue con un haz de energía de 10KV con una magnificación de 1000X y con un tiempo de integración de 1 minuto.

### 3.2.3. XRD

La técnica XRD introduce un haz de rayos X, midiendo los ángulos a los cuales se difracta una longitud de onda  $\lambda$  de rayo X. El ángulo de difracción se puede relacionar con el espaciamiento interplanar  $d$ , gracias a la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d * \text{Sen}\theta \quad \text{Ec. 2}$$

Donde  $n$  es un número entero,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $d$  es la distancia entre planos de la red cristalina y  $\theta$  es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

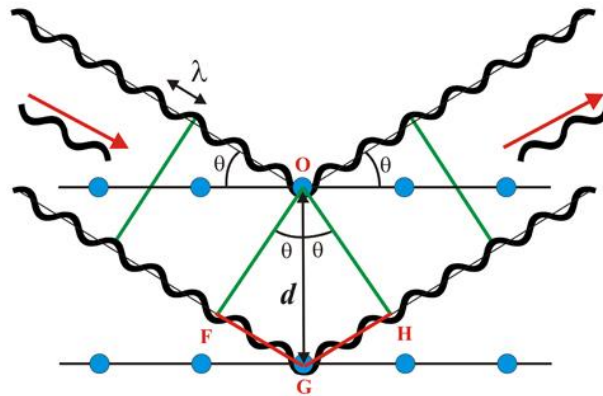


Figura 7. Difracción constructiva de rayos X. Imagen extraída del IUCr

De los patrones se obtiene:

- Las posiciones angulares de las líneas de difracción que equivalen a un tipo de cristal.
- Las intensidades dando una representación de la proporción del cristal.

Los patrones XRD son de gran importancia para determinar las estructuras cristalinas específicas o planos cristalinos dentro de un catalizador formado por diferentes elementos. El ancho de la línea de los patrones es inversamente proporcional al tamaño de cristal, y puede utilizarse para el tamaño del cristal(3).

A partir de la ecuación de Scherrer se puede calcular el tamaño de partícula de cristal con los datos del XRD:

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Ec. 3}$$

Donde K es el factor de forma donde es cercano a la unidad, en este caso se escogió 0,9,  $\lambda$  es la longitud de onda la cual fue de 1,54 Å,  $\beta$  es la diferencia de los ángulos donde surgen los picos en radianes,  $\theta$  es el ángulo donde se encuentra la máxima intensidad del pico en radianes y  $\tau$  es el tamaño de cristal en Å o dependiendo de con que unidades se utilice la longitud de onda.

Los datos de ángulos amplios se obtuvieron en un difractómetro Bruker tipo XRD D8 ADVANCE A25 usando una radiación de Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1.5406\text{nm}$ ), un voltaje de 40kV, una corriente de 40mA y un tamaño de paso de 0.05° (con 3s de duración en cada paso). Las adquisiciones se realizaron en un rango de 2 $\theta$  de 20 a 80°. El software H $\bar{P}$ ert HighScorePlus se utilizó para identificar la fase cristalina que se basaba en la comparación con los archivos XRD en polvo estándar.

### 3.2.4. Fisisorción

A la hora de estudiar las propiedades físicas de un catalizador, es necesario conocer propiedades tan importantes como son el área superficial total, la distribución de los poros y el espesor de las diferentes multicapas que se forman.

Para ello métodos de caracterización como el cálculo del área BET, el método T y el método BJH permitirán conocer las características mencionadas.

Antes de las mediciones, las muestras se desgasificaron a 90°C durante 1 hora y a 250°C durante 4 horas con un FlowPrep 060-Micromeritics. El método Brunauer-Emmett-Teller (BET) se usó para calcular el área de superficie BET para un rango de presión relativa ( $P / P_0$ ) entre 0.05-0.30. El método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) aplicado a la rama de desorción de la isoterma se usó para determinar el poro del volumen y el tamaño de poro.

El equipo utilizado para la medición de los diferentes métodos es la TriStar II (Surface Area and Porosity) de Micromeritics.

#### 3.2.4.1. Método BET

El método BET fue desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller. Este método se basa en la medida de los sucesivos volúmenes en función de la presión relativa y utilizando un gas no polar (en este estudio se realiza con nitrógeno) y no reactivo con la superficie del soporte o del promotor que se esté utilizando(3). Las moléculas se adsorben a la superficie creando una primera monocapa y a medida que esta se va cubriendo por multicapas tal como se muestra en la Figura 8. En los mesoporos ocurre un fenómeno llamado condensación capilar donde las moléculas adsorbidas condensan y se produce un aumento del volumen adsorbido. Este fenómeno solo ocurre en meso y micro porosidad. Después de la adsorción se realiza una desorción para observar si se produce este fenómeno con un ciclo de histéresis(13).

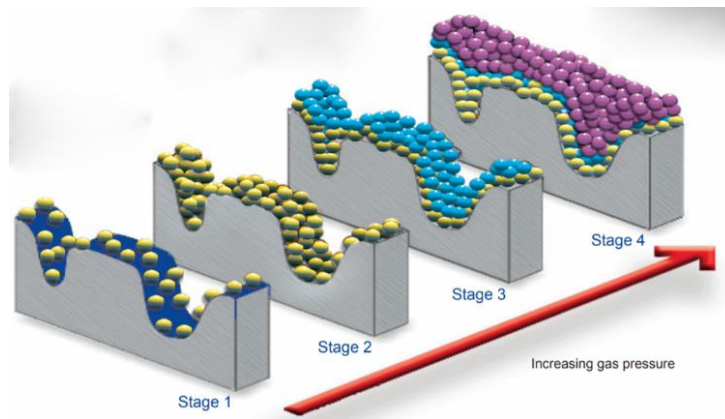


Figura 8. Formación de las diferentes capas incrementando la presión relativa. Imagen extraída de Micromeritics(13)

### 3.2.4.2. Método T

Este método se basa en el cálculo del espesor estadístico formado por las moléculas adsorbidas incrementando la presión relativa. Dependiendo de la porosidad del catalizador se pueden observar diferentes curvas al graficar la temperatura con  $P/P_o$ . Las pendientes de las diferentes curvas indican proporcionalidad del área de mesoporos (en  $P/P_o$  altos) y el área superficial (a  $P/P_o$  bajos). La diferencia de estas dos pendientes es el área de microporos (3). Este método facilita conocer:

- El área superficial
- El área media de los poros
- El volumen de los microporos

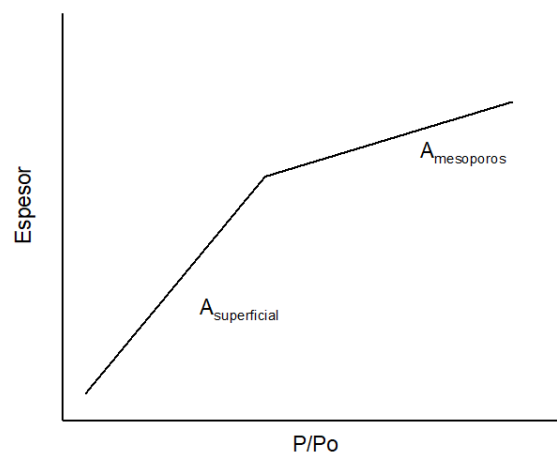


Figura 9. Método T para el cálculo del área y el espesor máximo en función de  $P/P_o$ . Gráfica referenciada del libro "Introducción a la catálisis heterogénea"(3).



### 3.2.4.3. Método BJH

Es un método para predecir la difusividad efectiva de un catalizador poroso o de facilidad de acceso a las moléculas de reactante al interior del catalizador por difusión. Por medio de la clasificación recomendada por la IUPAC, los comprendidos entre un diámetro 50 nm o mayor son denominados macroporos, los menores a 2 nm, microporos, y los comprendidos entre 2 nm y 50 nm, mesoporos. (3)

El método BJH utiliza las curvas de adsorción y desorción de volumen acumulativo en función del diámetro de poro para observar que tipo de porosidad es la que predomina. Mediante la derivación de la gráfica volumen acumulativo vs diámetro de poro, se observa claramente la distribución de poros, determinando así el tipo de porosidad.

### 3.2.5. H<sub>2</sub> TPR

La reducción a temperatura programada (TPR) determina el número de especies reducidas en la superficie del catalizador estudiando así a que temperatura ocurre la reducción de una especie en concreto (14).

El objetivo principal es observar qué especies son reducidas y en qué cantidad, observar la influencia de los promotores en los catalizadores y como afectan al agente activo (en nuestro caso níquel).

El equipo que se utilizó para este trabajo es la Autochem HP de Micromeritics.

El caudal de análisis será de 50 ml/min de argón con un 12% de H<sub>2</sub>, llegando a una temperatura de 800°C con una pendiente de 10°C/min.

### 3.2.6. TG-DSC

La termogravimetría (TG) es una técnica que permite cuantificar la absorción de masa en función de la temperatura en un entorno similar al de la reacción. Los análisis recogen la variación de masa producido por la muestra, ya sea una pérdida o una ganancia. Dado que el equipo también es un calorímetro diferencial (DSC), permite el análisis de la energía consumida o expulsada por la muestra, en función de la afinidad con la molécula con la que se trata (en nuestro caso CO<sub>2</sub>).

Con este análisis podemos observar como es la interacción del catalizador con la molécula de CO<sub>2</sub> debido a la absorción de masa y el desprendimiento de energía que conlleva esta adsorción.

Las muestras se midieron a través de un análisis térmico simultáneo. Los experimentos se realizaron en un Sensys Evo TG-DSC, SETARAM. Las muestras (50-100 mg) se prepararon a 90°C durante 30 minutos con flujo de Argón (50 ml·min<sup>-1</sup>) para eliminar el agua. Luego, se redujeron en un flujo de 12%

H<sub>2</sub> / Ar (10 ml·min<sup>-1</sup>) a 500 ° C durante 3 horas con una rampa de calentamiento de 5 °C·min<sup>-1</sup>, seguido de un enfriamiento a temperatura ambiente. Finalmente, el 12% de flujo de H<sub>2</sub>/Ar se reemplazó con un 10% de flujo de H<sub>2</sub>/Ar (10 ml/min) para medir la cantidad de masa adsorbida de CO<sub>2</sub> de cada catalizador.

### 3.3. Actividad catalítica

Una vez realizada las pruebas de caracterización, se realiza las pruebas de actividad catalítica.

#### 3.3.1. Sistema de reacción en lecho fijo

El reactor de lecho fijo utilizado está integrado en una micro-planta (PID&Tech). Previo al reactor se encuentran tres entradas, donde se añaden los reactivos gaseosos y los contaminantes con válvulas manuales que conectan con los cilindros presurizados (CO<sub>2</sub> 5.3 99,9993 % de pureza, H<sub>2</sub> 5.0 99,999% de pureza, N<sub>2</sub> 5.0 99,999% de pureza, N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S con 0,4 ppm H<sub>2</sub>S y el resto N<sub>2</sub>; Abelló Linde). El reactor consta de un recipiente tubular de acero de radio de 13mm y 305mm de largo, el cual es desmontable y facilita el cargado del catalizador a estudiar. Alrededor del reactor se encuentra un sistema eléctrico de calefacción que permite el control de la temperatura de reacción. A la salida del proceso se encuentra un condensador a 5°C para eliminar el agua formada en la reacción, para así evitar daños en el microcromatógrafo y analizar los productos de la reacción. El sistema está presurizado mediante una válvula a la salida del sistema. Los parámetros de control del reactor son los caudales de entrada, la presión y la temperatura de la reacción. En la Figura 10 se puede ver un esquema del funcionamiento del reactor.

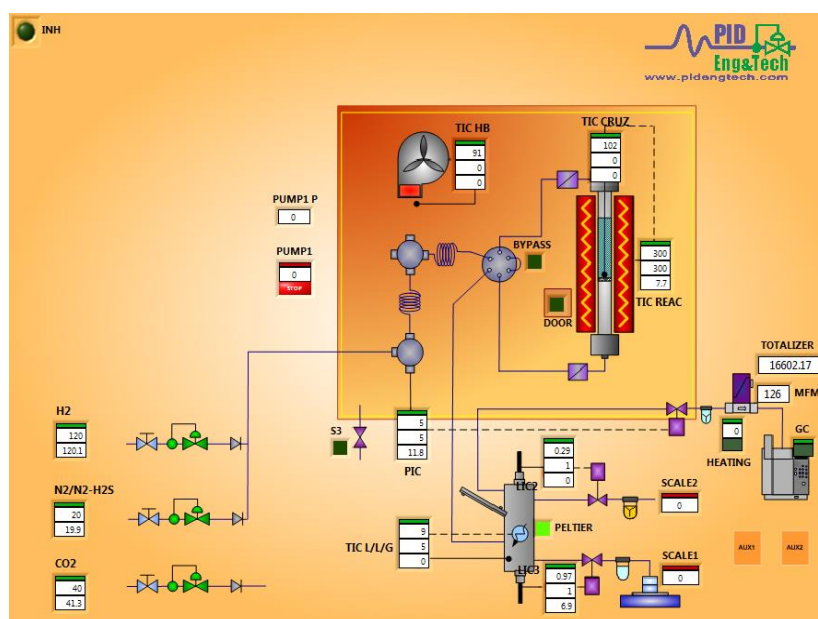


Figura 10. Esquema del reactor Microactivity reference

Antes de empezar la reacción, el catalizador era activado, descrito a continuación. La duración de cada experimento de metanación para cada catalizador fue de 3 h empezando a una temperatura de 200°C hasta que alcanzaba los 350°C. La rampa de la temperatura utilizada fue de 10°C/ min y se mantuvo a la temperatura deseada hasta que el microcromatógrafo recogía 3 muestras de composición constante del producto, las cuales tenían una duración de 2,5 min por análisis. La masa del lecho catalítico se mantuvo constante en todos los experimentos, siendo esta de 3,3 g (0,3 g de catalizador y 3 g de sustancia inerte SiC para tener una homogenización completa del catalizador y evitar perfiles de temperatura dentro del lecho).

Los caudales utilizados para la reacción se mantuvieron constantes y fueron los siguientes

Tabla 1. Caudales de los diferentes reactivos

Caudal (mL/min)	
CO <sub>2</sub>	40
H <sub>2</sub>	160
N <sub>2</sub>	20

El ratio molar entre CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> fue de 4, con un GHSV (gas hourly space velocity) que varía según el catalizador utilizado, ya que este valor depende de la densidad de cada catalizador (densidades detalladas en la Tabla 2).

Tabla 2. GHSV de los diferentes catalizadores analizados

GHSV (h <sup>-1</sup> )	
Ni	4981
Ni/CeO <sub>2</sub>	4329
Ni/Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4228
Ni/Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4179
Ni/ZrO <sub>2</sub>	5050
Ni/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4278
Industrial	4784

El reactor utilizado es un Microactivity Reference de la empresa Process Integral Development Eng&Tech.

### 3.3.2. Cromatografía de gases

La cromatografía es una técnica de separación de componentes que son transportados por una fase móvil, ya sea líquida o en fase gas, por las interacciones físicas con la fase estacionaria que se encuentra dentro del cromatógrafo. Las señales que nos muestra la cromatografía se pueden cuantificar y por la diferencia de tiempo a la que salen se pueden cualificar, sabiendo así que tipo de sustancia tenemos en la salida del reactor y en qué porcentaje esta.

Se realizó un análisis de la alimentación para determinar en qué intervalo de tiempo surgían los picos de los reactivos y ver el área que estos ocupaban para tomar una referencia en la cromatografía a la hora de realizar las pruebas con los catalizadores.

El microcromatógrafo utilizado es de la marca Agilent modelo 490 Micro GC Biogás Analyzer con dos canales. El primero utilizando como fase móvil argón y capaz de detectar hidrogeno, nitrógeno, oxígeno, metano y monóxido de carbono. El segundo con fase móvil formada por helio y con detección de dióxido de carbono, etano, ácido sulfhídrica y propano.

*Tabla 3. Características de las columnas en la medición.*

	Canal 1	Canal 2
<b>Temperatura Columna (°C)</b>	70	80
<b>Temperatura inyector (°C)</b>		80
<b>Presión de la columna (KPa)</b>	150	150
<b>Autocero (mV)</b>	40,1	3,7

Para calcular los caudales de salida, se utilizó un factor de conversión específico para pasar el área obtenida del cromatógrafo a porcentaje de volumen y este, gracias al caudal de salida del reactor, a caudal del producto de interés. Las conversiones se calcularon mediante la ecuación:

$$X_{CO_2} = 1 - \frac{F_{CH_4}}{F_{CO_2} + F_{CH_4}} \quad Ec. 4$$

Donde  $X_{CO_2}$  es la conversión de  $CO_2$ ,  $F_{CH_4}$  es el flujo de metano de la salida y  $F_{CO_2}$  es el flujo de dióxido de carbono de la salida.

### 3.3.3. Activación

El proceso de activación se realiza para todos los diferentes catalizadores y se lleva a cabo in situ (reactor tubular de lecho fijo) donde se realiza la reacción, con una corriente inicial de hidrogeno puro de 100 ml/min. La rampa que se utilizó fue de 5°C/min hasta 500°C, manteniendo esta temperatura durante 3 h y bajando con una rampa idéntica a la subida a temperatura ambiente.

## 3.4. Estabilidad catalítica

Una vez los catalizadores pasaron todo el proceso de caracterización y de actividad catalítica, los catalizadores con mejores resultados fueron analizados en condiciones agresivas evaluando así su resistencia a la desactivación en condiciones industriales.

El reactor se mantuvo a una temperatura de 300°C con los mismos caudales que se trabajaba en el experimento, pero esta vez con una concentración de 0,4 ppm en volumen ácido de sulfhídrico en el caudal de nitrógeno. El objetivo de la adición de H<sub>2</sub>S es evaluar si el catalizador muestra señales de desactivación, ya que el sulfhídrico tiene un carácter desactivador en muchos catalizadores en base níquel.

Existen dos especies que hacen que la reacción de Sabatier se vea afectada, el sulfuro de níquel y el coque (carbono en el catalizador) formado por el desgaste del catalizador.



El motivo de esta baja concentración es debido a que este proyecto intenta simular las condiciones de reacción de la planta industrial ubicada en Sabadell, donde los reactivos contienen sulfuros y a pesar de que pasan por un sistema de limpieza, hay pequeñas cantidades por debajo del límite de detección de los equipos comerciales (<50 ppb H<sub>2</sub>S). El objetivo es observar si una cantidad no detectable puede presentar desactivación en el catalizador.

## 4. Resultados y discusión

### 4.1. Caracterización

#### 4.1.1. Densidad aparente

Los resultados de la densidad aparente de los catalizadores son sintetizados en la Tabla 4. Un aumento en la densidad aparente de 0,73 a 0,87g/mL se observa al añadir el promotor en el catalizador a base de Ni (0,73g/mL). El catalizador que presento una mayor densidad aparente fue el Ni/Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,87g/mL), seguido del Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,86g/mL), Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,85g/mL) y Ni/CeO<sub>2</sub> (0,84 g/mL). A diferencia del resto de catalizadores, el Ni/ZrO<sub>3</sub> presento una densidad menor que la obtenida para el catalizador a base de Ni. La baja densidad de la muestra igual a 0,72g/mL se atribuye a la ineficiente disolución del nitrato de circonio a través del método de impregnación húmeda.

Adicionalmente, la densidad aparente del catalizador industrial también fue determinada. En comparación con el catalizador previamente preparado a base de Ni, el catalizador industrial presenta un pequeño aumento de 0,03g/mL.

*Tabla 4. Densidad aparente los catalizadores*

Muestra	Densidad (g/mL)
Ni	0,73
Ni/CeO <sub>2</sub>	0,84
Ni/Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,86
Ni/Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,87
Ni/ZrO <sub>2</sub>	0,72
Ni/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,85
Industrial	0,76

#### 4.1.2. SEM-EDX

El porcentaje cualitativo y cuantitativo de los elementos presentes en cada catalizador fueron determinados a través de un análisis de rayos X de energía dispersiva (EDX). De acuerdo con los resultados mostrados en la Tabla 5 se puede deducir que en base a los valores de referencias (25%Ni/20%promotor), ningún catalizador obtuvo con precisión los porcentajes deseados. Sin embargo, en algunos casos como por ejemplo en los catalizadores Ni/Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ni/ZrO<sub>3</sub> se observa una sobrecarga de níquel y un escaso contenido de sus respectivos promotores.

A diferencia de las otras muestras, el Ni/CeO<sub>2</sub> resulto ser la única donde el promotor cumple con el porcentaje requerido, induciendo que el cerio tiene una buena capacidad para quedarse impregnado

en la superficie de la alúmina. Por el contrario, en la muestra Ni/ZrO<sub>3</sub> se observa un porcentaje de circonio muy por debajo del valor de referencia (20%), esto puede ser debido a la dificultad que tiene el circonio en disolverse y por consiguiente quedarse impregnado en la alúmina. Cabe indicar que a pesar de que se realizaron varias repeticiones y modificaciones en el proceso de síntesis, no se consiguió aumentar la cantidad de circonio en el catalizador, concluyendo que con el presente método de síntesis no es posible introducir un 20% de óxido de circonio en el sistema.

En el caso del catalizador industrial, los porcentajes obtenidos de los elementos presentes en esta muestra fueron más bajos a los reportados en su ficha técnica. El análisis matemático utilizado para obtener el valor del níquel en su forma oxidada permitió determinar el respectivo porcentaje de NiO (17,28%). Por otra parte, en este catalizador se identificaron elementos como el óxido de calcio, cuyo porcentaje alcanzado fue muy cercano al valor mínimo establecido por la hoja técnica (<3%). Es importante destacar que, si bien no se conoce con exactitud la función del óxido de calcio, el contenido de este elemento en el catalizador industrial es mucho menor que la del promotor utilizado en los catalizadores sintetizados en este trabajo.

Los bajos porcentajes de los diferentes promotores podría atribuirse a factores relacionados con el espesor de las capas metálicas (el haz de electrones no puede llegar hasta la base del recubrimiento), la dispersión de los diferentes metales y el oxígeno remanente que deberá ser eliminado en la reducción (15). Para lo cual, la composición exacta de los catalizadores puede determinarse mediante la técnica de ICP (inductively coupled plasma), no disponible en el marco temporal de este trabajo. Teniendo en cuenta los detalles mencionados, los diferentes porcentajes de las muestras son considerados aceptables y cumplen con los requisitos para aplicarlos en las siguientes pruebas de caracterización y actividad catalítica.

Tabla 5. Porcentajes en masa de los elementos presentes en los diferentes catalizadores.

	% Masa						
	Ni	Ni/CeO <sub>2</sub>	Ni/Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni/Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni/ZrO <sub>2</sub>	Ni/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Industrial
O	42,55	36,96	37,46	35,06	39,42	35,65	23,25
Al	32,46	24,02	25,24	20,35	23,93	22,83	13,58
Ni	25,00	22,66	22,74	28,32	27,37	27,65	9,61
CeO <sub>2</sub>		20,04					
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			18,37				
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				18,85			
ZrO <sub>2</sub>					12,53		
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						16,36	
CaO							2,79

#### 4.1.3. XRD

En la Figura 11 se observa los resultados de la difracción de rayos X entre los ángulos de 20-80°. En todos los casos se observan los cristales de alúmina y de óxido de níquel. Además, también se observa los patrones de cristales de óxido de cerio en el catalizador formado por este. Sin embargo, en las diferentes muestras no se observan las intensidades para sus respectivos ángulos de los diferentes óxidos de samario, lantano, iridio y circonio. Esto se debe a los diferentes grados de cristalinidad que tiene el níquel respecto a los otros elementos (según los patrones del programa EVA), viendo en la Figura 11 el óxido de níquel tiene mucha intensidad respecto a otros elementos y como consecuencia las señales quedan ocultas respecto a la señal de este. De este modo, se puede confirmar la presencia de alúmina, óxido de níquel y óxido de ceria cristalina, pero no de los otros óxidos.

Para el caso del catalizador industrial, se observa la formación de diferentes especies ausentes en los catalizadores experimentales como son AlNi, el calcio y el óxido de calcio. Estos dos últimos confirman la existencia del promotor de óxido de calcio y una parte ya reducida de este óxido. Por otra parte, también aparece una especie que empeora el rendimiento de la reacción. La aleación de aluminio y níquel no tiene efecto en la reacción de metanación, haciendo así que parte del porcentaje de níquel no tenga actividad perdiendo superficie activa para la reacción. Contrastando con el porcentaje obtenido del SEM de NiO del catalizador industrial, este se vería reducido, ya que parte del níquel estaría formando una aleación con el aluminio.



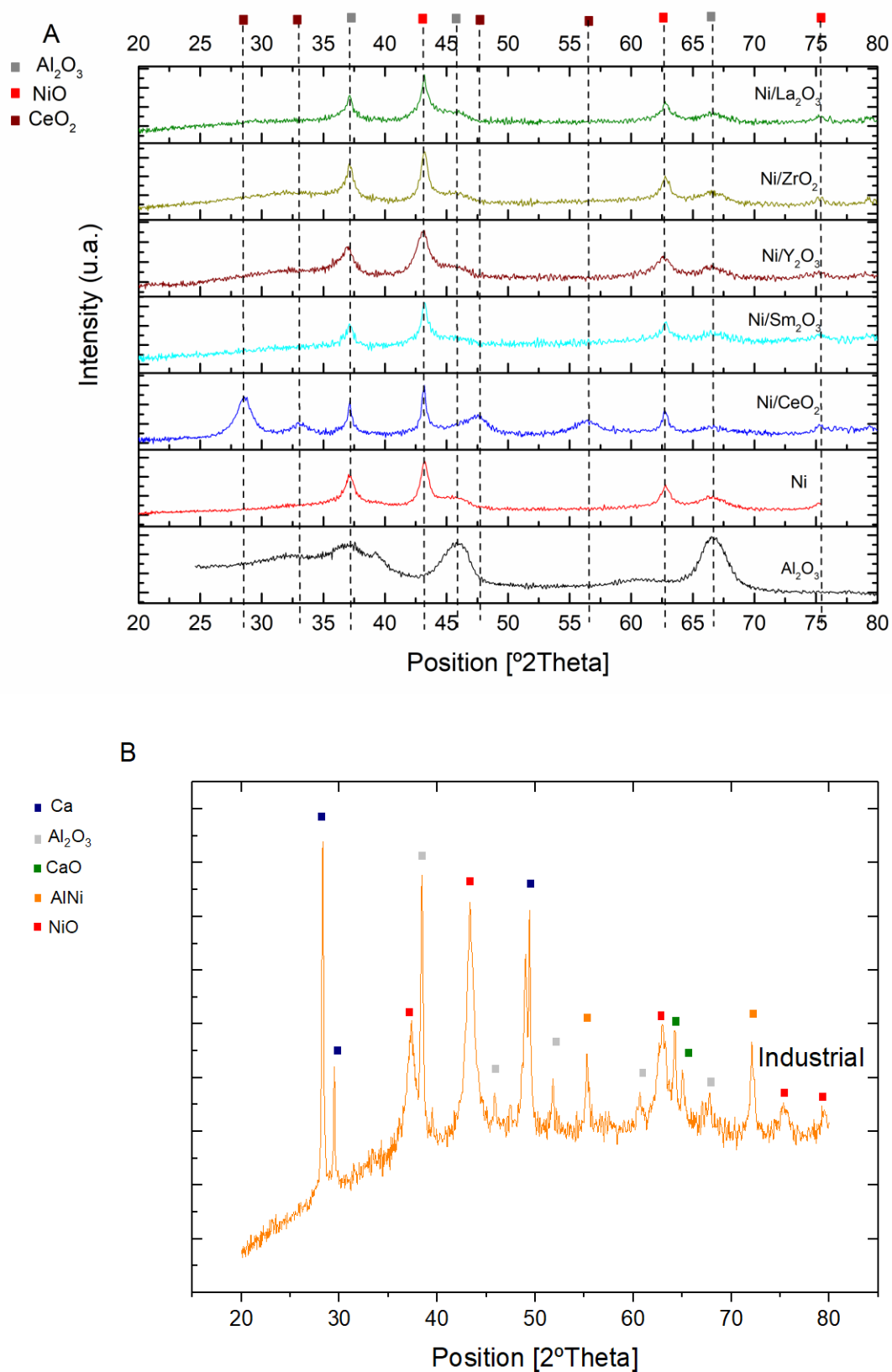


Figura 11. A) Patrones XRD de los diferentes catalizadores experimentales B) Patrón XRD del catalizador comercial

En la Tabla 5 se muestran los tamaños de partícula medio de los cristales formados en el catalizador, obtenidos a partir de los resultados de XRD:

Tabla 6. Tamaño de cristales calculados mediante la ecuación de Scherrer

Muestra	Tamaño cristal NiO (nm)
Ni	5,5
Ni/CeO <sub>2</sub>	8,5
Ni/Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,2
Ni/Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,4
Ni/ZrO <sub>2</sub>	3,8
Ni/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,4
Industrial	3,0

Cuando menor sea el tamaño de los cristales de óxido de níquel obtenemos una mejor dispersión del área activa, donde podrá ocurrir la reacción de metanación. Sin embargo, se tendrían que contrastar con los análisis del SEM-EDX en la Tabla 6 si este bajo tamaño de cristal se debe a una buena dispersión o a una baja concentración del agente activo de interés (como es el caso del Circonio). Cabe puntualizar que la mejor técnica para el estudio de la dispersión de óxidos metálicos es la quimisorción, no disponible durante este estudio.

#### 4.1.4. Fisorción

En la Tabla 7 se pueden observar los diferentes resultados obtenidos por el análisis de fisorción gracias a la utilización de los métodos mencionados en la parte experimental:

Tabla 7. Resultados de las diferentes pruebas de fisorción

	A <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	Diámetro del poro (nm)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	267	0,67	10
Ni	196	0,42	8,8
Ni/CeO <sub>2</sub>	144	0,26	7,2
Ni/Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	120	0,22	7,5
Ni/Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	105	0,23	8,7
Ni/ZrO <sub>2</sub>	134	0,29	8,6
Ni/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	116	0,23	8,1
Industrial	63	0,07	4,8

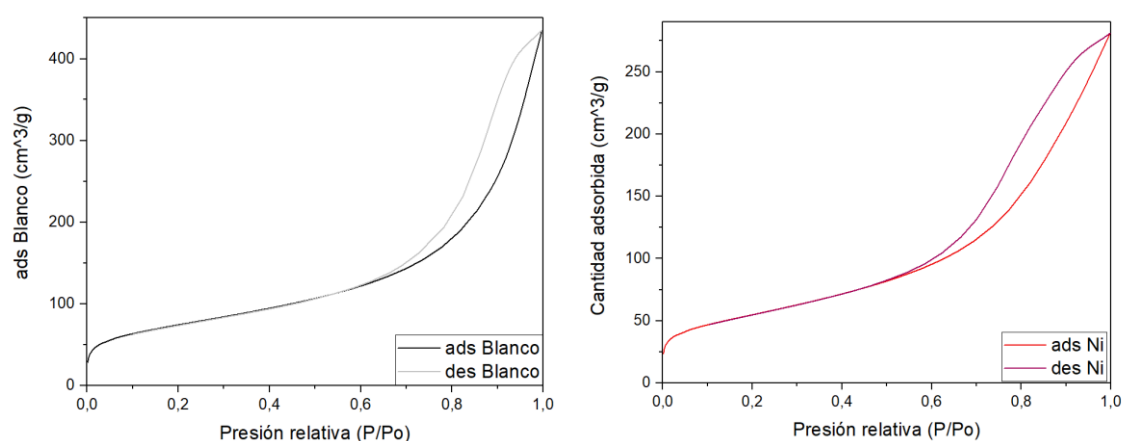
El soporte de alúmina utilizado tiene unos valores de área superficial muy altos (>250 m<sup>2</sup>/g) y de volumen de poro (>0,50 cm<sup>3</sup>/g). En cuanto al diámetro de poro medio se sitúa en 10 nm. Este soporte facilita una dispersión alta de los lugares activos donde se puede producir la reacción. Una reducción del área superficial, volumen de poro se observa con la adición del agente activo, esto se debe a que el metal está ocupando el área disponible que antes estaba vacía y cubriendo el poro, reduciendo así estas propiedades. Estas características tienden a disminuir aún más cuando se añade la presencia de

un promotor como se puede ver en la Tabla 7 y en la Figura 12 donde las cantidades adsorbidas se van reduciendo a causa del añadido de agente activo y promotor.

En general, los sistemas catalíticos ternarios preparados en este estudio mantienen un área superficial elevada ( $>100\text{m}^2/\text{g}$ ), un volumen de poro de alrededor de  $0,25\text{ cm}^3/\text{g}$  y un tamaño de 7-8 nm (se mantiene en el rango de mesoporosidad (2nm-50nm) a pesar de añadir diferentes elementos que cubren los poros del catalizador). En cambio, el catalizador industrial presenta área, volumen y tamaño de poros muy inferiores.

Cabe destacar las bajas propiedades en área, volumen y diámetro de poro del catalizador industrial. Uno de los motivos de este bajo valor podría haber sido el método elaborado con el que se realizó o que el porcentaje de níquel o de óxido de calcio no sea el idóneo para el soporte utilizado cubriendo así, la mayoría de poros del catalizador. Por otro lado, se determina que la alúmina que actúa como soporte en el catalizador industrial es gamma ya que tenemos un diámetro de poro comprendido entre 2-50 nm.

En la Figura 12 se observan las isotermas de 3 catalizadores diferentes, donde a bajas presiones se puede interpretar como la formación de una capa adsorbida cuyo espesor es incrementado progresivamente a medida que aumenta la presión. Cuando llega a estabilizarse, se asume que la formación de monocapa ha terminado y empieza la formación de capas multimoleculares. Se observa un ciclo de histéresis debido a que el proceso de llenado de los mesoporos está gobernado por el fenómeno de condensación capilar y por las propiedades del sólido, fenómenos que nos indican que existe meso y microporosidad.



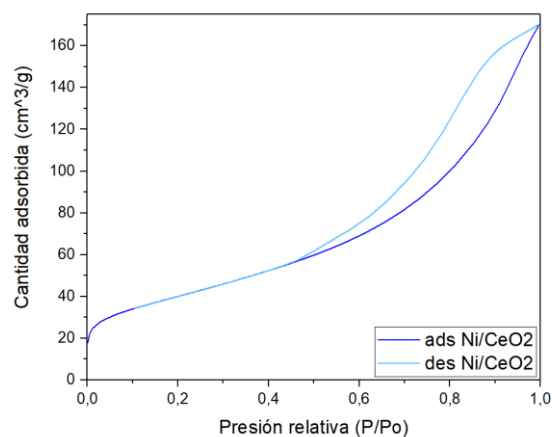


Figura 12. Isotermas BET con N2 para: 1) Soporte de alúmina 2) Agente activo Ni 3) Agente activo más promotor Ni/CeO<sub>2</sub>

#### 4.1.5. H<sub>2</sub>-TPR

La temperatura de reducción de todos los catalizadores fue analizada a través de las pruebas de H<sub>2</sub>-TPR.

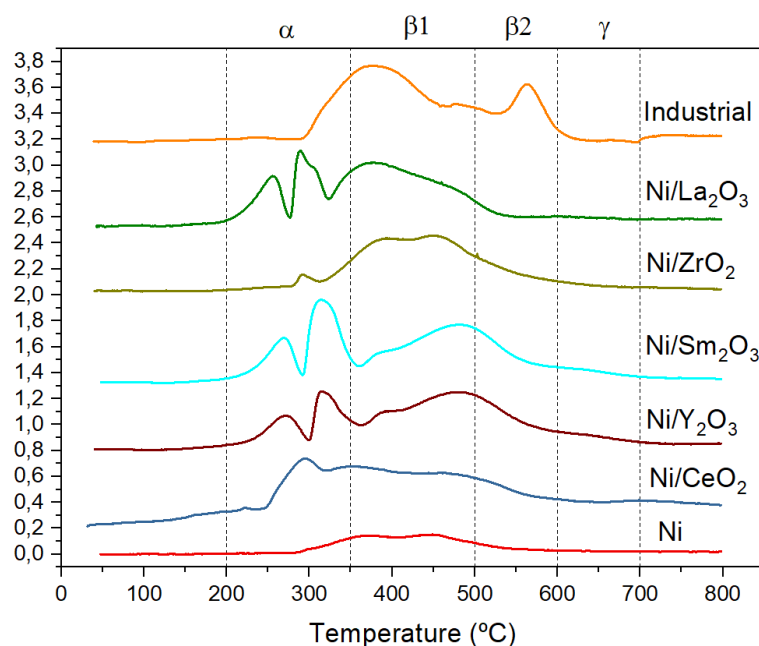


Figura 13. Perfiles H<sub>2</sub>-TPR de los diferentes catalizadores

En la Figura 13 se observa que el catalizador formado a base de níquel, presenta picos de reducción en un rango de temperatura entre 300 y 500°C. Sin embargo, un comportamiento diferente en la temperatura de reducción se observa en las muestras donde el promotor ha sido incluido. Otros estudios que han utilizado alúmina gamma como soporte y níquel como agente activo, confirman que los picos de reducción que aparecen se deben a diferentes especies de óxido de níquel.

Específicamente en este estudio, se observa que las especies de níquel asociadas al  $\alpha$ -NiO debido a su débil interacción con la alúmina, son reducidas a bajas temperaturas (200-300°C). Además de las especies  $\alpha$ -NiO, también se observa las especies  $\beta$ -NiO en un rango de temperatura de 500 a 600°C donde se distinguen 2 tipos: los  $\beta$ 1-NiO y los  $\beta$ 2-NiO, siendo los  $\beta$ 1 comprendidos en el rango de 350°C hasta 500°C y más ricos en Ni que en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y los  $\beta$ 2 (500-600°C) justo lo contrario que los  $\beta$ 1 más ricos en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que en NiO. Por último, pero no aplicable en los catalizadores preparados, existen los  $\gamma$ -NiO existentes en los rangos de 600 y 700°C, estos últimos son ricos en alúmina y por lo tanto difíciles de reducir(16).

A partir de estos resultados se puede deducir que los promotores estudiados promueven la reducción de las especies de NiO a bajas temperaturas (<500°C), generando un efecto positivo para la reacción de metanación.

En el caso del catalizador industrial los picos de temperatura son observados a temperaturas entre 350 y 550°C y son asociadas a la fase  $\beta$ -NiO, haciendo así que el rendimiento del catalizador pueda verse perjudicado.

#### 4.1.6. TG-DSC

El análisis térmico simultáneo realizado a los diferentes catalizadores resultaron interesantes para observar la capacidad de adsorción y la fuerza de enlace de cada catalizador. En la Tabla 8 se observan estos resultados:

Tabla 8. Resultados de la termogravimetría

Catalizador	CO <sub>2</sub> adsorbido (mg)	mol CO <sub>2</sub>	mol CO <sub>2</sub> /g catalizador	Energía desprendida (KJ/mol CO <sub>2</sub> )
Ni	0,6	$1,36 \cdot 10^{-5}$	$1,74 \cdot 10^{-7}$	$5,05 \cdot 10^4$
Ni/CeO <sub>2</sub>	1,08	$2,47 \cdot 10^{-5}$	$2,49 \cdot 10^{-7}$	$6,71 \cdot 10^4$
Ni/Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,60	$3,64 \cdot 10^{-5}$	$3,91 \cdot 10^{-7}$	$7,58 \cdot 10^4$
Ni/Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,57	$3,57 \cdot 10^{-5}$	$3,71 \cdot 10^{-7}$	$7,94 \cdot 10^4$
Ni/ZrO <sub>2</sub>	0,67	$1,52 \cdot 10^{-5}$	$1,90 \cdot 10^{-7}$	$5,24 \cdot 10^4$
Ni/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,35	$3,07 \cdot 10^{-5}$	$3,73 \cdot 10^{-7}$	$7,28 \cdot 10^4$

En términos de adsorción por unidad de peso de catalizador, vemos que el formado por Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> el que mayor CO<sub>2</sub> adsorbe seguido por el Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el Ni/Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Con una adsorción media se sitúan los catalizadores de Ni/CeO<sub>2</sub> y Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La fuerza de enlace se puede cuantificar con la energía desprendida de la adsorción por mol de dióxido de carbono, observando así que el catalizador formado por samario tiene una mejor retención de CO<sub>2</sub>. Esta retención de CO<sub>2</sub> puede tener un efecto positivo tanto como negativo, ya que, cuanto mayor es la retención de CO<sub>2</sub> más difícil es que se pueda producir la reacción, ya que podrá quedar absorbido en el catalizador sin reaccionar. En este sentido, los catalizadores de Ni/CeO<sub>2</sub> y Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tienen una energía de adsorción intermedia.

## 4.2. Actividad catalítica

En este apartado se observa la actividad de los catalizadores en la reacción de Sabatier para determinar que catalizador es el óptimo para las condiciones de trabajo. En la Figura 14 se pueden analizar las conversiones.

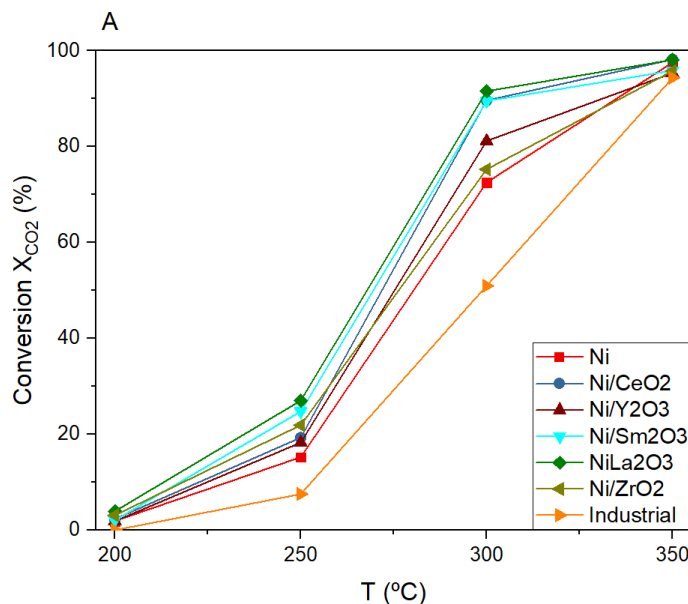


Figura 14. Conversiones de CO<sub>2</sub>

En los gráficos de la Figura 14 se comprueba que, a temperaturas bajas, la reacción apenas está ocurriendo, ya que las conversiones que se obtienen a 200°C son aproximadamente entre el 1 y el 5%. La mayor diferencia entre los 7 catalizadores se presenta a 300°C, debido a las diferencias cinéticas que implica la utilización de distintos catalizadores. En cambio, a mayor temperatura la reacción está dominada por el equilibrio químico. Todos los 5 catalizadores con presencia de promotor mostraron una actividad superior al blanco (25%Ni). En consecuencia, se puede concluir que la adición de un tercer metal promotor un efecto positivo para la conversión de CO<sub>2</sub>. A su vez, se concluye que el rendimiento de la reacción a 350°C es casi del 100% y teniendo una cuasi completa selectividad hacia el metano a todas las temperaturas ya que los productos de las reacciones es etano en pequeña proporción, monóxido de carbono en muy baja proporción (máxima de 0,001%) y metano en su mayoría.

En la Figura 15-A se observan las conversiones de hidrogeno obtenidas para los diferentes catalizadores. Se comprueba que las conversiones de hidrogeno están por debajo de las de dióxido de carbono dando un indicio de que este está en exceso, ya que la ratio molar entre H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> es de 4. Se concluye a causa de esto, que el metano en la salida no llega al máximo porcentaje de la salida a causa

del  $H_2$  y el  $CO_2$  remanente en el caudal de salida. Para reafirmar lo dicho, se muestra Tabla 9 los diferentes caudales a 300°C de la salida del reactor de los diferentes catalizadores donde el mayor caudal volumétrico es el formado por  $H_2$ .

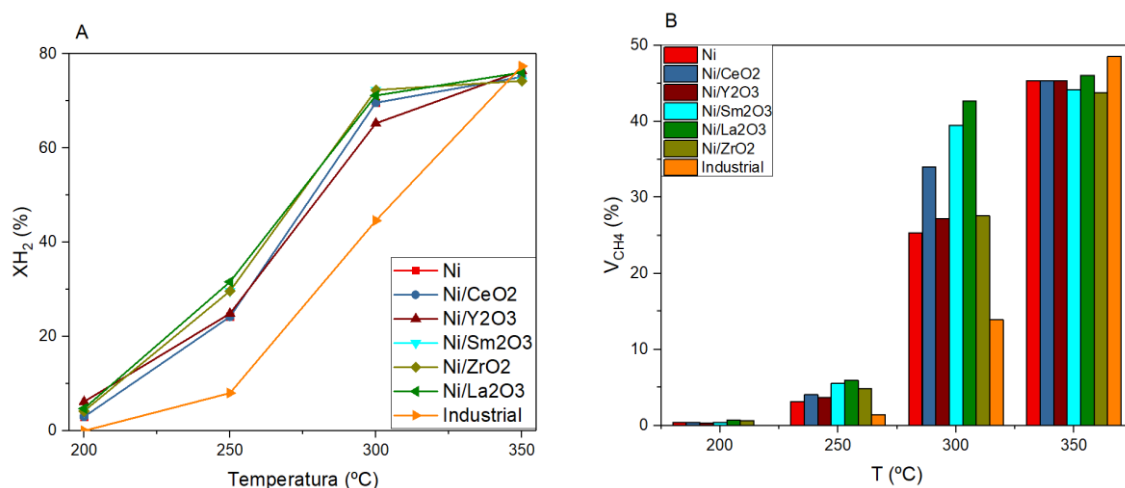


Figura 15.A) Conversiones de hidrogeno en los diferentes catalizadores B) Porcentaje de volumen de metano en la salida del reactor.

Tabla 9. Caudales volumétricos a 300°C para los diferentes catalizadores

	Caudales a 300°C (mL/min)		
	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
<b>Ni</b>	8,34	56,61	22,02
<b>Ni/CeO<sub>2</sub></b>	2,73	43,22	23,70
<b>Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	4,68	49,42	20,24
<b>Ni/Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3,22	39,37	27,75
<b>Ni/ZrO<sub>2</sub></b>	7,57	52,98	23,04
<b>Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2,80	41,03	22,92
<b>Industrial</b>	14,47	78,81	15,04

Respecto al catalizador industrial, podemos observar que su rendimiento está muy por debajo de los catalizadores elaborados. Esto se corrobora viendo en los diferentes gráficos tanto de conversión de  $CO_2$  y  $H_2$ , ya que siempre ocupa el último puesto excepto a temperaturas altas. Esto se debe a varios motivos, como pueden ser el método de elaboración, ya que otros estudios que han utilizado diferente método de impregnación obtienen diferentes resultados de conversión, como confirma el estudio de Andrea Cevallos(1). Otra causa podría ser la utilización de diferentes reactivos a la hora de la impregnación o el porcentaje de agente activo, níquel en este caso, está por debajo del porcentaje utilizado para los catalizadores experimentales y la poca área superficial del catalizador.

Finalmente se contempla, gracias a las conversiones de  $\text{CO}_2$  y el porcentaje de volumen a la salida del reactor que el catalizador formado por  $\text{La}_2\text{O}_3$  es el que mejor resultados obtiene, teniendo una conversión de 92% y un porcentaje de volumen del 34% de metano. Contrastando con otros estudios que utilizaron el óxido de Lantano como soporte en la reacción (6), la función que tiene el  $\text{La}_2\text{O}_3$  como promotor en vez de soporte es mucho más efectiva ya que en el estudio de Hiroki Muroyama utilizando el óxido de Lantano como soporte a  $300^\circ\text{C}$  solo se consiguió el 20% de conversión.

#### 4.2.1. Comparativa económica entre candidatos potenciales

Para asegurar que el catalizador de  $\text{La}_2\text{O}_3$  es el óptimo para las condiciones de trabajo utilizadas, se compara con los precios de los demás catalizadores y ver si es rentable el utilizar óxido de lantano como promotor.

Contrastando con los costes de la Tabla 10 y las conversiones podemos concluir que los mejores candidatos para ser probados en la desactivación son los catalizadores formados por los promotores de  $\text{La}_2\text{O}_3$  y  $\text{CeO}_2$ , ya que por su relación actividad catalítica vs precio es interesante hacer un análisis completo de sus propiedades. El único inconveniente para estos dos catalizadores es su poca abundancia en la Tierra

Tabla 10. Coste para elaborar 5 g de los diferentes tipos de catalizadores.

Precio total (€)						
	Ni	Ni/ $\text{CeO}_2$	Ni/ $\text{Y}_2\text{O}_3$	Ni/ $\text{Sm}_2\text{O}_3$	Ni/ $\text{ZrO}_2$	Ni/ $\text{La}_2\text{O}_3$
5g	0,43	1,08	3,97	5,12	0,98	3,35

#### 4.3. Estabilidad catalítica

En la Figura 16 se observan los diferentes resultados de estabilidad catalítica para los catalizadores que fueron seleccionados como mejores candidatos potenciales. Se realizó un experimento con el catalizador que contiene solo níquel para tener un blanco para la comparación respecto a los formados con promotores. Primeramente, se dejó el catalizador 24h reaccionando un flujo de  $\text{N}_2$  para comprobar su estabilidad sin contaminantes. Pasado este tiempo, se añadió el ácido sulfhídrico el resto de tiempo hasta llegar a las 170h. En total, esto representa 7 días de experimentación en continuo.



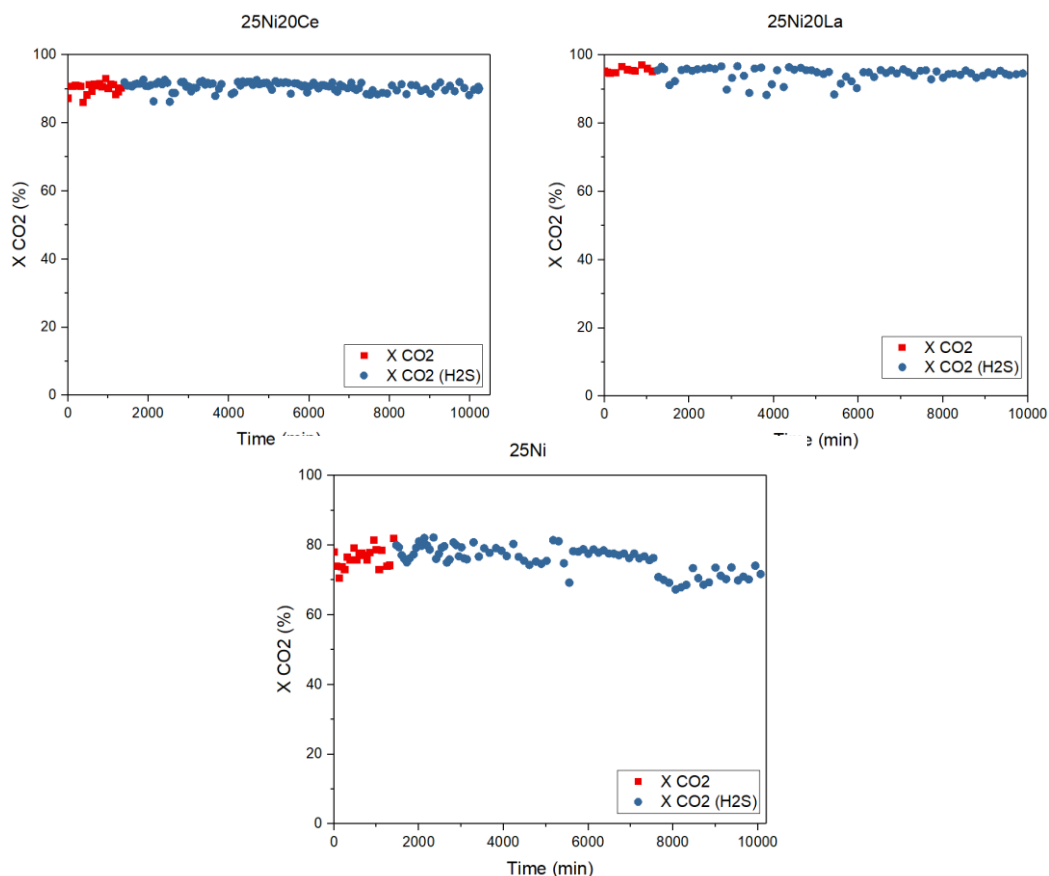


Figura 16. Conversiones de CO<sub>2</sub> del catalizador de a) 25Ni20Ce b) 25Ni20La y c) 25Ni con N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S durante 170h

Los catalizadores con promotores no se ven afectados por la presencia del H<sub>2</sub>S, mientras que el catalizador formado solo por el agente activo, alrededor de los 6000 minutos, presenta una desactivación del 10% aproximadamente. Sin embargo, esta desactivación no se debe a la cantidad de ácido sulfhídrico, ya que otros estudios que trabajaron en la desactivación de catalizadores han demostrado que en concentraciones más altas de ácido sulfhídrico en las que se trabaja en este estudio, incrementan el rendimiento de la reacción hasta cierto límite (17). Por lo tanto, esta desactivación se debe a la formación de coque en los poros de los catalizadores, por lo mencionado anteriormente y por los análisis de pirolisis mostrados en los anexos (Figura 20), perdiendo así superficie activa, para la reacción de metanación. Se observa que el efecto del promotor tiene un efecto negativo para la desactivación, pudiendo actuar como protección para evitar la formación de carbono en los poros del catalizador.

La mayor estabilidad de los catalizadores con promotor es incluso más relevante que su mayor conversión a tiempo inicial, ya que el reemplazo de catalizador en un proceso industrial representa grandes pérdidas económicas, no por el coste en sí del catalizador si no debido a la parada total de la producción. Sin embargo, cabe mencionar que a concentraciones más altas de ácido sulfhídrico se

espera que inhabilitara el catalizador. En este sentido, es muy importante una buena limpieza de la corriente de  $\text{CO}_2$  antes de su inyección en el reactor. En todo caso, se puede asegurar que si no se detecta la presencia de  $\text{H}_2\text{S}$  con los analizadores comerciales, no desactivará el catalizador.

## 5. Discusión de los resultados

Una vez analizados los 6 catalizadores se justificará el funcionamiento de cada catalizador en función de los resultados obtenidos de caracterización y actividad catalítica. Pudiendo concluir que factores ayudan más al rendimiento del catalizador.

Primeramente, podemos establecer que el método de síntesis de impregnación húmeda es un método óptimo para el rendimiento de los catalizadores, ya que podemos observar que cualquier catalizador sintetizado está por encima del comercial en términos de actividad catalítica. Otro dato a añadir es que la impregnación del catalizador con el promotor hace que la densidad del catalizador aumente. Una señal, si la impregnación no ha sido favorecedora, es si el catalizador con promotor no supera la densidad del blanco de níquel, como hemos podido observar en este estudio con el catalizador formado por  $\text{ZrO}_2$ .

Los análisis de microscopio electrónico de barrido (SEM) muestran los diferentes porcentajes de los elementos en los catalizadores. Se determina que un catalizador, no es más activo por tener más porcentaje de agente catalítico que otro, sino a otros factores más relacionados con el efecto de la adición de un tercer compuesto o precursor, en nuestro caso los óxidos de los diferentes elementos.

A partir de los análisis de XRD se confirma la ausencia de aluminatos que dificultan la reacción en el catalizador. Del mismo modo, en los análisis no se encuentra la presencia de los cristales de los diferentes óxidos de los promotores exceptuando el formado por  $\text{CeO}_2$ . Concluyendo así, que el grado de cristalinidad del óxido de níquel y de la alúmina es bastante alto respecto a los otros promotores e impidiendo de esta manera que se formen cristales de los precursores.

La fisisorción de  $\text{N}_2$  nos muestra como el diámetro y el volumen de poro se va reduciendo cuando se le añade agente catalítico y diferentes óxidos. En consecuencia de esta reducción, el área donde pueden quedar adsorbidas las diferentes moléculas de  $\text{CO}_2$  también se ve reducida. Aunque a primera vista esto pueda suponer un efecto negativo se contrasta con el efecto del tercer elemento en la reacción, se pierde área, pero se obtiene mayor conversión como se observa en los resultados de actividad catalítica.

Los consumos de  $\text{H}_2$  de níquel vistos en este estudio surgen a temperaturas más bajas debido a la presencia del promotor, ya que en el blanco formado por solo níquel se observa que el consumo se encuentra en  $300^\circ\text{C}$  y en los promotores, el consumo empieza a una temperatura más reducida, sobretodo en el formado por  $\text{La}_2\text{O}_3$  el cual la activación empieza a  $200^\circ\text{C}$ . Esta característica podría ser clave para la activación del catalizador y el rendimiento de este, ya que, el formado por este óxido es el que mejor resultados de conversión obtiene.

La energía expulsada recogida por el análisis de termogravimetría muestra como de estable es el enlace de adsorción entre la molécula de  $\text{CO}_2$  y la superficie del catalizador. El exceso de esta energía podría conllevar una reducción de la conversión de  $\text{CO}_2$  en la reacción debido a que no podría salir de la superficie del catalizador debido a las interacciones con esta. Es el caso del catalizador formado  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  donde se obtiene una alta energía de enlace entre la superficie.

Finalmente se detallan las características de cada catalizador gracias a los resultados obtenidos:

- El  $\text{CeO}_2$  proporciona al catalizador una buena dispersión en el área activa de este, aparte de obtener cristales de óxido en la superficie y una buena impregnación en el soporte.
- El  $\text{Y}_2\text{O}_3$  presenta una buena adsorción de  $\text{CO}_2$  sin liberar tanta energía como el formado por el de  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ .
- El  $\text{ZrO}_2$  no es recomendable para utilizarse como promotor ya que tiene dificultades en quedarse impregnado en el soporte utilizando nitrato de circonio hexahidratado.
- El  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  una impregnación cuasi completa al soporte al igual que el  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , pero su precio hace que no sea rentable introducirlo en el catalizador.
- El  $\text{La}_2\text{O}_3$  baja considerablemente la temperatura a la cual el níquel es reducido y consigue que en la reacción llegue a porcentajes altos de conversión, a pesar de no quedarse tan impregnado en el soporte como otros óxidos. Finalmente, por las características dichas y por su bajo precio de producción el catalizador formado por níquel, óxido de lantano y soportado en alúmina es el óptimo para las condiciones de trabajo de este estudio.

## 6. Análisis del impacto ambiental

El uso de los reactivos en la síntesis del catalizador y las posibles fugas del reactor son los que mayor impacto ambiental pueden generar.

En el caso del uso de reactivos, los sobrantes son vertidos en un contenedor especial para sustancias con nitratos para no causar perjuicios en el medioambiente.

Por posible caso de fuga de los reactivos no habría ningún problema ya que son gases inertes, exceptuando el hidrogeno y los productos formados (metano y etano) que pueden llegar a ser comburentes y podrían provocar explosiones en un recinto cerrado en caso de superar la energía de activación de la combustión. Es por esto que este experimento se aconseja realizarlo en espacios abiertos para evitar explosiones y un análisis periódico de las posibles fugas que se pueden producir.

Otro aspecto a tener en cuenta es la abundancia de los elementos utilizados en el sistema solar y tener conciencia de su uso, ya que normalmente, las tierras raras utilizadas suelen escasear, tratando así de buscar una manera de reutilización para futuras investigaciones. En la siguiente tabla se observa una tabla de abundancia de los átomos utilizados en el sistema solar por 1 millón de átomos de silicio:

Tabla 11. Abundancia de los elementos en el sistema solar. Datos recogidos del artículo: "Abundances of the elements in the Solar System"(18)

Átomos de elementos por 1 millón de átomos de Si	
Sm	0,22
La	0,44
Ce	1,18
Y	4,8
Zr	28
Ni	48000
Al	85000
C	11800000
O	21500000
H	31800000000



## Conclusiones

Contrastando con los objetivos planteados y los resultados obtenidos se llegan a las siguientes conclusiones:

- Se establece que la síntesis del catalizador por vía de la impregnación húmeda es un método de síntesis óptimo para el soporte de alúmina gamma. El uso de sales de nitratos con el elemento de interés, exceptuando el circonio el cual tiene dificultades para quedarse adsorbido a la superficie de la alúmina, presenta buenos resultados como se puede observar en el análisis del SEM-EDX y densidad aparente.
- Como se observa en las pruebas de caracterización, el efecto de un promotor mejora las características del catalizador como, por ejemplo: una reducción temprana en temperaturas más bajas, un aumento en la fuerza de enlace con  $\text{CO}_2$  (hasta cierto punto, ya que una fuerza muy grande podría conllevar que esa molécula de  $\text{CO}_2$  no pueda reaccionar) y su densidad aparente. La única característica que se ve afectada es el área activa, que a medida que se añade un promotor se ve reducida, pero la actividad mejora.
- El efecto que tiene el precursor en las pruebas de desactivación es positivo, ya que, como se observa en la Figura 16 el único catalizador que presenta desactivación es el que presenta ausencia de promotor.
- Contrastando con las pruebas de actividad catalítica, carácter desactivante y costes por catalizador, se concluye que el catalizador de soporte alúmina gamma, utilizando un agente activo como es el níquel y como precursor lantano es el óptimo para la reacción de metanación del dióxido de carbono a las condiciones establecidas.

## Perspectivas futuras

Una vez acabado el estudio se plantean las siguientes cuestiones para analizar y tratar de optimizar o mejorar los parámetros que se mantuvieron constantes en este presente trabajo:

Un aspecto a mejorar sería el estudio de la reducción del catalizador. Saber cuándo el catalizador está prácticamente activado, que temperatura es la idónea para activar, así como el tiempo que debe estar para tratar de minimizar los costes de energía y consumo de  $H_2$  de la activación.

En el estudio se concluye que el mejor catalizador es el formado por el soporte de alúmina gamma, níquel y lantano, sería interesante comprobar si en otro tipo de reactor conservara su actividad catalítica.

Un diseño de un reactor propio para minimizar las pérdidas de carga podría ser un estudio interesante al ver cómo funciona con el catalizador probado en este estudio.

El análisis de la vida útil del catalizador es un parámetro muy importante que no se contempló en este estudio. Es por eso que probar el catalizador en un tiempo ilimitado hasta que este tenga unas conversiones nulas de  $CO_2$  sería de gran valor para conocer todas las características de este.

Una vez analizados todos estos parámetros, el catalizador estaría preparado para comercializarse y para un mayor uso a gran escala.



## Presupuesto

A continuación, se muestran las tablas de los costes de todo el material utilizado en el laboratorio incluyendo reactivos y precios por los diferentes procesos de caracterización. Los precios del reactor y el cromatógrafo se consideran amortizados y no se tendrán en cuenta.

Tabla 12. Costes de las diferentes pruebas de caracterización.

Prueba	precio€/h	h	Coste
<b>SEM-EDX</b>	104,76	3	314,28 €
<b>XRD</b>	36,41	3	109,23 €
<b>H2 TPR</b>	31,2	21	655,20 €
<b>Fisisorción</b>	17,76	63	1.118,88 €
<b>TG</b>	10,81	72	778,32 €

Tabla 13. Costes de los reactivos utilizados

Reactivos	€/botella	botellas utilizados	Coste
<b>Botella H<sub>2</sub></b>	37	0,42172	15,60 €
<b>Botella CO<sub>2</sub></b>	144	0,12384	17,83 €
<b>Botella N<sub>2</sub></b>	31	0,01116	0,35 €
<b>Botella N<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>S</b>	416,67	0,2538	105,75 €

El precio final de todo el trabajo experimental es de: 3115,44€



## Bibliografía

1. Cevallos, A. Catalizadores mesoporosos para la valorización del dióxido de carbono a gas natural sintético . A: . 2017,
2. Rönsch, S. et al. Review on methanation - From fundamentals to current projects. A: *Fuel*. 2016, Vol. 166, núm. October, p. 276-296. ISSN 00162361. DOI 10.1016/j.fuel.2015.10.111.
3. Carballo Suarez, L.M. *Introducción a la catálisis heterogénea* [en línea]. Bogotá: 2002. ISBN 958-701-207-0. [Consulta: 12 abril 2018]. Disponible a: [https://books.google.es/books?id=3a3xkR9JdbgC&printsec=frontcover&hl=es&source=gbs\\_ge\\_summary\\_r&cad=0#v=onepage&q&f=false](https://books.google.es/books?id=3a3xkR9JdbgC&printsec=frontcover&hl=es&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false).
4. Características de los catalizadores. A: [en línea]. [Consulta: 5 juny 2018]. Disponible a: [http://educativa.catedu.es/44700165/aula/archivos/repositorio/4750/4849/html/4\\_catalizadores.html](http://educativa.catedu.es/44700165/aula/archivos/repositorio/4750/4849/html/4_catalizadores.html).
5. Gao, J. et al. Recent advances in methanation catalysts for the production of synthetic natural gas. A: *RSC Advances* [en línea]. 2015, Vol. 5, núm. 29, p. 22759-22776. ISSN 2046-2069. DOI 10.1039/C4RA16114A. [Consulta: 1 juny 2018]. Disponible a: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4RA16114A>.
6. Muroyama, H. et al. Carbon dioxide methanation over Ni catalysts supported on various metal oxides. A: *Journal of Catalysis* [en línea]. Elsevier Inc., 2016, Vol. 343, p. 178-184. ISSN 10902694. DOI 10.1016/j.jcat.2016.07.018. Disponible a: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2016.07.018>.
7. Appari, S. et al. Deactivation and regeneration of Ni catalyst during steam reforming of model biogas: An experimental investigation. A: *International Journal of Hydrogen Energy* [en línea]. Elsevier Ltd, 2014, Vol. 39, núm. 1, p. 297-304. ISSN 03603199. DOI 10.1016/j.ijhydene.2013.10.056. Disponible a: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.10.056>.
8. Abu Bakar, W.A.W., Ali, R. i Toemen, S. Catalytic methanation reaction over supported nickel-ruthenium oxide base for purification of simulated natural gas. A: *Scientia Iranica* [en línea]. Elsevier B.V., 2012, Vol. 19, núm. 3, p. 525-534. ISSN 10263098. DOI 10.1016/j.scient.2012.02.004. Disponible a: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scient.2012.02.004>.
9. Perego, C. i Villa, P. Catalyst preparation methods. A: *Catalysis Today* [en línea]. 1997, Vol. 34, núm. 3-4, p. 281-305. ISSN 09205861. DOI 10.1016/S0920-5861(96)00055-7. Disponible a: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586196000557>.
10. Instituto Superior de Formación del Profesorado. *Los sistemas terrestres y sus implicaciones medioambientales* [en línea]. Ministerio de Educación y Ciencia, Subdirección General de Información y Publicaciones, 2004. ISBN 9788436939248. [Consulta: 24 maig 2018]. Disponible a: <https://books.google.es/books?id=sRGOhMZfYE8C&pg=PA59&dq=microscopio+electrónico+de+barrido++técnica+de+microscopía+electrónica&hl=es&sa=X&ved=0ahUKEwicqJrMhrXZA hVDWBQKHRJdA V0Q6AEIPzAE#v=onepage&q=microscopio electrónico de barrido técnica de microscopía>.
11. Valencia, U. de. Microscopia electrónica de barrido : Servicio de Microscopía Electrónica. A: [en línea]. 2012. [Consulta: 1 juny 2018]. Disponible a: <http://www.upv.es/entidades/SME/info/753120normalc.html>.

12. Goldstein, J. et al. *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis* [en línia]. ISBN 9781493966769. [Consulta: 14 maig 2018]. Disponible a: [https://books.google.es/books?id=D0I\\_DwAAQBAJ&printsec=frontcover&dq=Scanning+Electron+Microscopy+and+X-ray+Microanalysis:+Third+Edition&hl=es&sa=X&ved=0ahUKEwiD84Dh7YTbAhXK6xQKHeQXA04Q6AEIKDAA#v=onepage&q&f=false](https://books.google.es/books?id=D0I_DwAAQBAJ&printsec=frontcover&dq=Scanning+Electron+Microscopy+and+X-ray+Microanalysis:+Third+Edition&hl=es&sa=X&ved=0ahUKEwiD84Dh7YTbAhXK6xQKHeQXA04Q6AEIKDAA#v=onepage&q&f=false).
13. Micromeritics. *Gas adsorption theory* [en línia]. [Consulta: 17 abril 2018]. Disponible a: [http://www.micromeritics.com/Repository/Files/Gas\\_Adsorption\\_Theory\\_poster.pdf](http://www.micromeritics.com/Repository/Files/Gas_Adsorption_Theory_poster.pdf).
14. Il, A. TECHNIQUE Temperature Programmed Reduction (TPR) Temperature-Programmed. A: . 2000, núm. Figure 1, p. 2920.
15. N., T. et al. Catalyst Characterization with FESEM/EDX by the Example of Silver-Catalyzed Epoxidation of 1,3-Butadiene. A: *Scanning Electron Microscopy* [en línia]. 2012, p. 381. ISBN 978-953-51-0092-8. DOI 10.5772/37952. [Consulta: 18 abril 2018]. Disponible a: [http://cdn.intechopen.com/pdfs/30937/InTech-Catalyst\\_characterization\\_with\\_fesem\\_edx\\_by\\_the\\_example\\_of\\_silver\\_catalyzed\\_epoxidation\\_of\\_1\\_3\\_butadiene.pdf](http://cdn.intechopen.com/pdfs/30937/InTech-Catalyst_characterization_with_fesem_edx_by_the_example_of_silver_catalyzed_epoxidation_of_1_3_butadiene.pdf).
16. He, Z. et al. Performances of different additives on NiO /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in CO methanation. A: *Applied Petrochemical Research*. Springer Berlin Heidelberg, 2016, ISSN 2190-5533. DOI 10.1007/s13203-016-0160-3.
17. Erdohelyi, A., Fodor, K. i Szailer, T. Effect of H<sub>2</sub>S on the reaction of methane with carbon dioxide over supported Rh catalysts. A: *Applied Catalysis B: Environmental*. 2004, Vol. 53, núm. 3, p. 153-160. ISSN 09263373. DOI 10.1016/j.apcatb.2004.05.009.
18. Cameron, A.G.W. Abundance of the elements in the Solar System. A: *Springer*. 1970, Vol. 15, p. 121-146.

## Anexo

En Tabla 14 se muestra la tabla de referencia que se utilizó para calcular las conversiones y los caudales del screening:

Tabla 14. Tabla de referencia de la alimentación de los reactivos.

Alimentación (ml/min)						
				Q <sub>real</sub>	174,31	
Área				Caudal (ml/min)		
P (bar)	CO2	H2	CH4	CO2	H2	CH4
0	12642522	78200154	0	32,25	142,06	0,00
0	12503343	78640842	0	31,82	142,49	0,00
0	12658649	77917726	0	32,38	141,93	0,00
0	12378710	77613264	0	31,90	142,41	0,00
0	12378781	78207078	0	31,70	142,61	0,00

En las Figuras 17,18 y 19 se muestran los gráficos de los diferentes métodos empleados para calcular las características de fisisorción de los diferentes catalizadores como el área superficial el diámetro de poro y el espesor de la capa adsorbida:

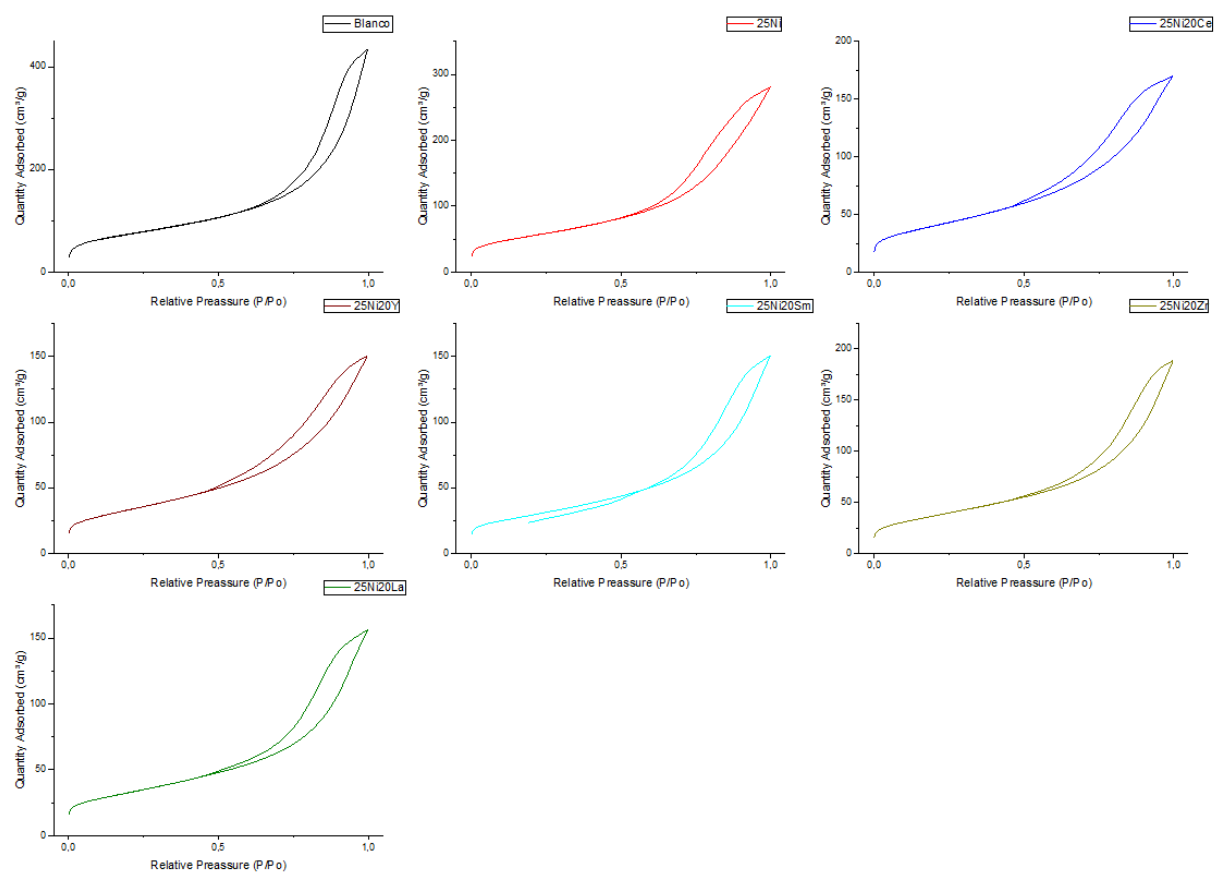


Figura 17. Isotermas BET para los diferentes catalizadores

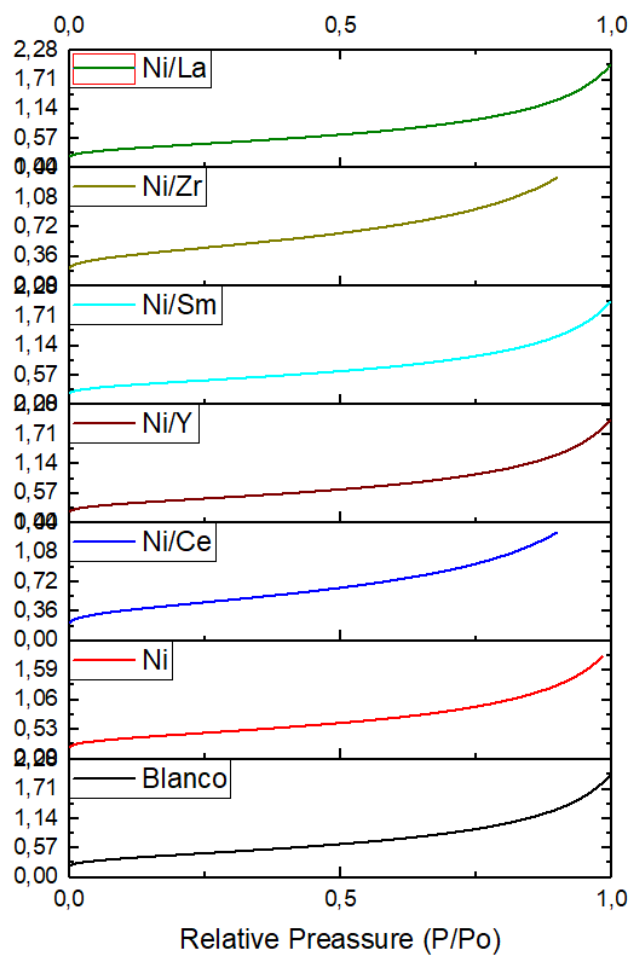


Figura 18. Espesor de  $N_2$  en el catalizador

## Metodo BJH desorción

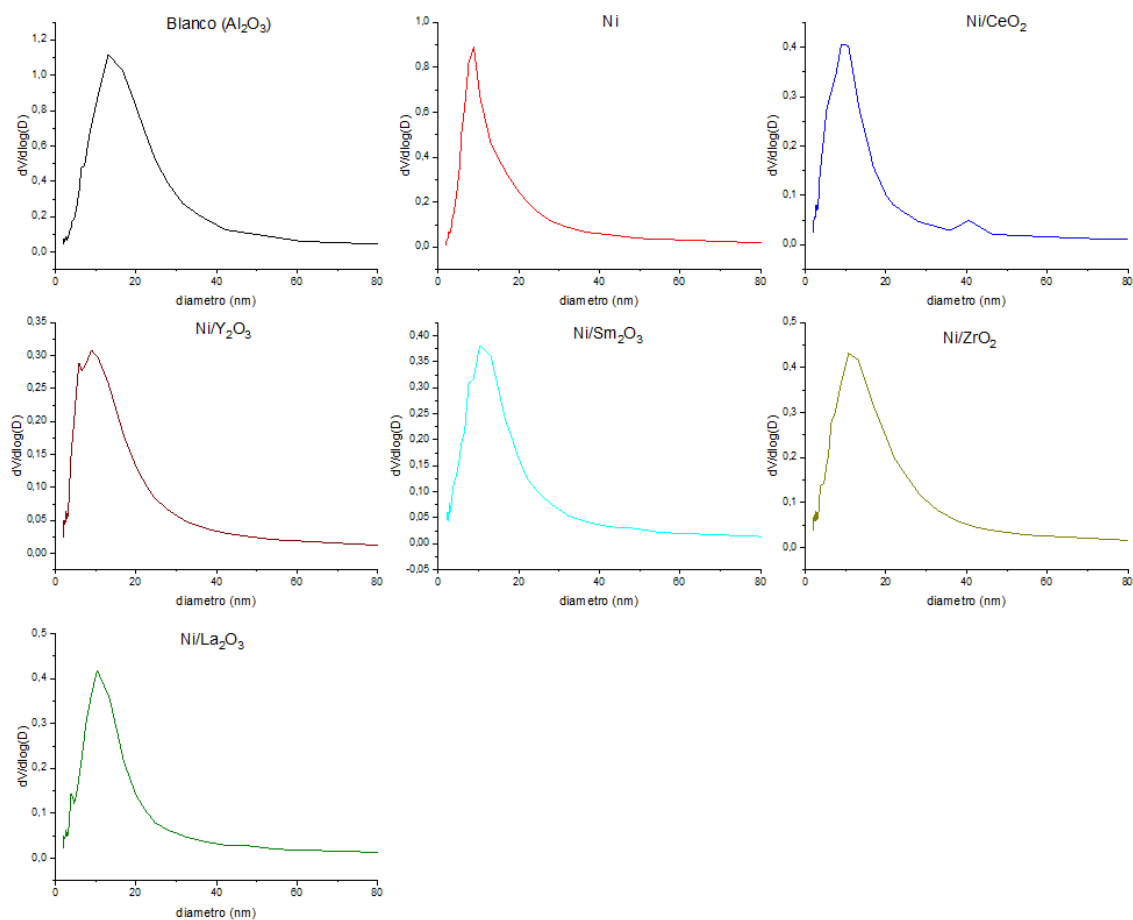


Figura 19. Incremento de volumen respecto al diámetro de los diferentes catalizadores.



En la Figura 20 la pirolisis realizada a la muestra del catalizador formado por alúmina gamma y níquel una vez acabo la prueba de estabilidad (única muestra que presento desactividad), asegurando que no había señales de azufre en la muestra. Finalmente, como se percibe en la gráfica, los únicos compuestos remanentes en el catalizador es  $H_2O$  y  $CO_2$ , confirmando así que la desactivación se debe a causa del coque de la reacción.

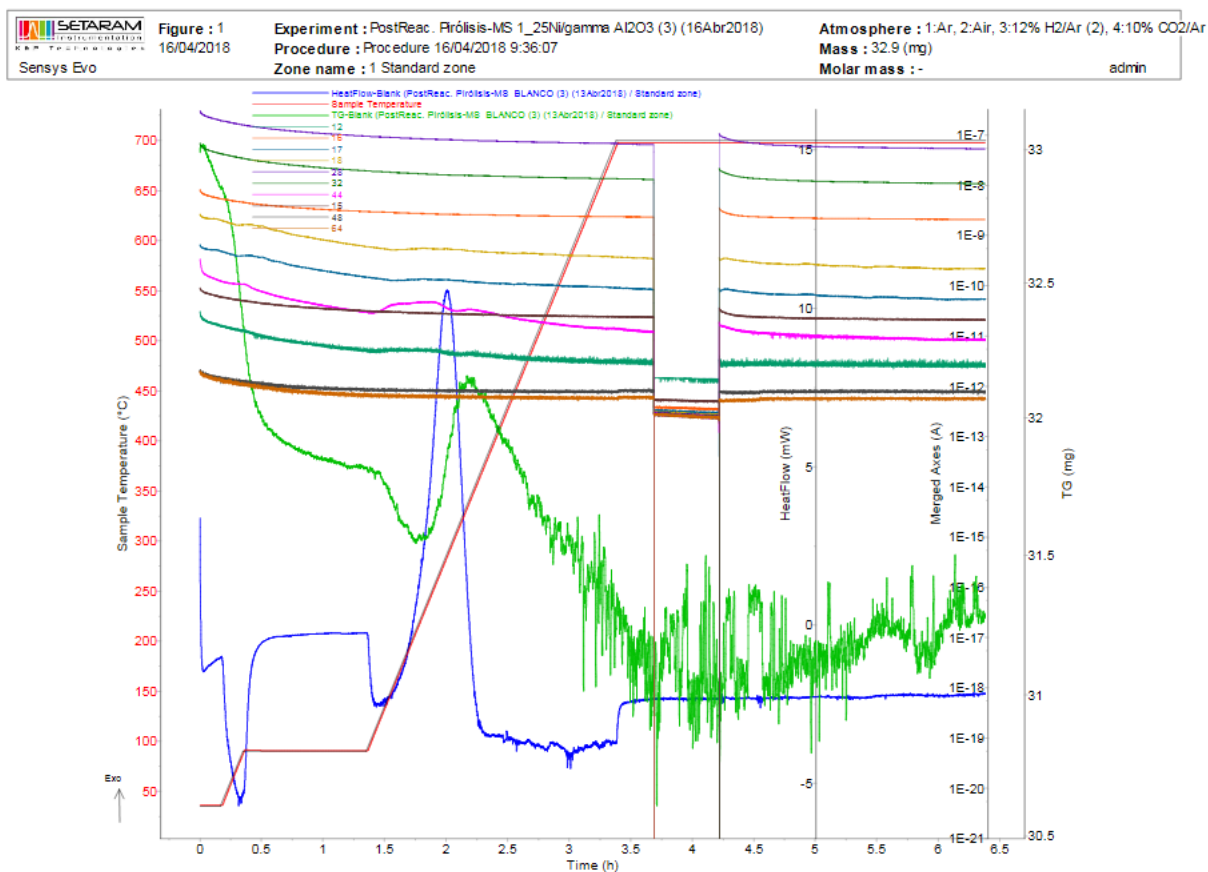


Figura 20. Pirolisis para la muestra del catalizador Ni y soporte de  $Al_2O_3$

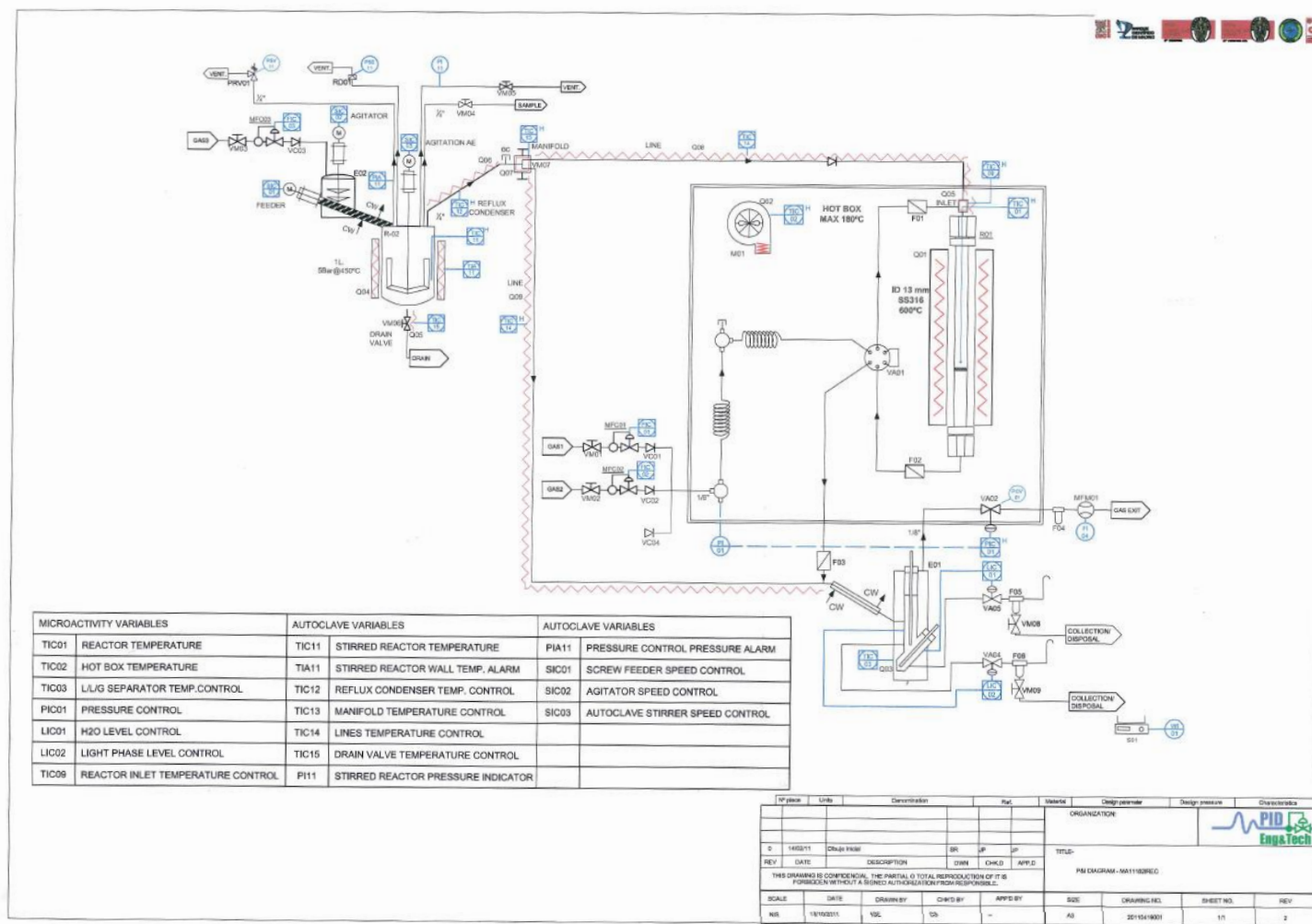


Figura 21. Planos reactor microactivity reference Modelo: MAPXL2M3